

Imp  
Dez/91

AIRTON RAMOS

mt

CARACTERÍSTICAS DOS FILMES FINOS DE Si:H-a OBTIDOS  
POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA ( " RF SPUTTERING " )

Dissertação apresentada à faculdade  
de Engenharia elétrica da UNICAMP  
como parte dos requisitos para  
obtenção do título de mestre em  
engenharia elétrica.

ORIENTADORA : Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> ALAIDE P. MAMMANA

DSIF/FEE/UNICAMP

Este exemplar corresponde à redação final da tese  
defendida por AIRTON RAMOS  
e aprovada pela Comissão  
Julgadora em 22 / 11 / 91.  
Alaide Pellegrini Mammana  
Orientador

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA

DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES INSTRUMENTOS E FOTÔNICA

952129

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Muitas pessoas colaboraram comigo na realização deste trabalho. A todos, a minha gratidão. É legítimo esperar que de um trabalho técnico honesto, tal como o que se pretendeu realizar aqui, resultem o conhecimento e a competência. Contudo, sinto-me mais gratificado pelas aquisições no campo moral, com os frutos de simpatia e cooperação fraterna colhidos ao longo da jornada empreendida. Enquanto aguardo oportunidades de saldar minhas dívidas de cooperação com estes generosos companheiros, dedico a todos este trabalho, como singela homenagem e humilde recompensa pela solicitude que demonstraram.

Airton Ramos

## RESUMO

Neste texto apresentamos nossos resultados da caracterização de filmes finos de silício amorfo hidrogenado (Si:H-a) obtidos pela técnica de "RF sputtering", usando um antigo sistema Varian que reconstruímos para este fim. As amostras foram depositadas sob diversas condições a fim de compreendermos a influência dos parâmetros do processo, tais como as pressões parciais de  $H_2$  e Ar, temperatura do substrato, potência de RF e tensão de polarização do catodo, nas propriedades dos filmes depositados. Assim, estudamos a taxa de deposição, a composição e as propriedades elétricas e ópticas de nosso material, medindo a espessura, a condutividade elétrica e a transmitância no IV e VIS das amostras depositadas. A taxa de deposição apresentou forte dependência com a pressão parcial de hidrogênio e com a potência, diminuindo de 80 Å/min para 20 Å/min quando a pressão de  $H_2$  aumentou de 0 a 0.4 mTorr para uma potência de 200 W. Quando a potência aumentou de 100 a 300 W a taxa de deposição aumentou fortemente, mas a uniformidade de espessura piorou sensivelmente. O conteúdo de hidrogênio nos filmes depende principalmente da pressão de  $H_2$  e da temperatura do substrato, sendo menor do que 10% para todas as amostras. Todas as amostras incorporaram oxigênio, mas o efeito foi mais pronunciado nas amostras depositadas nas menores temperaturas, menores tensões de polarização do catodo e maiores pressões totais. O máximo conteúdo de oxigênio observado em nossos filmes foi de 24%, com diferentes modos vibracionais sendo detectados por espectroscopia no infravermelho, indicando a presença de diversas estruturas moleculares envolvendo o silício, o hidrogênio e o oxigênio na rede de Si-a. As constantes ópticas e a condutividade de nosso material apresentaram forte

## ABSTRACT

In this text we present our results on the physical characterization of thin films of hydrogenated amorphous silicon ( $a\text{-Si:H}$ ) obtained by RF sputtering, using an old Varian system that we have re-built for this purpose. The samples have been deposited on several conditions in order to understand the influence of the process parameters as  $\text{H}_2$  and Ar partial pressures, substrate temperature, RF power and cathode bias voltage, on the electrical and physical properties of the deposited films. So, we have studied the deposition rate, the composition and the electrical and optical properties of the samples, measuring their thickness, electrical conductivity and IR and VIS transmittance. The deposition rate was strongly dependent on the  $\text{H}_2$  partial pressure, decreasing from 80 Å/min to 20 Å/min when the  $\text{H}_2$  pressure increased from 0 to 0.4 mTorr for 200 W of RF power. Increasing the RF power from 100 to 300 W, the deposition rate increases strongly, but the thickness uniformity is worsened. The H content in the films depends mainly on the  $\text{H}_2$  partial pressure and the substrate temperature, being lower than 10% for all deposited samples. All samples have incorporated oxygen, its concentration being higher in samples deposited at lower temperatures, lower cathode bias voltage and higher total pressures. The maximum oxygen content observed has been 24%, with different vibrational modes being detected by infrared spectroscopy. This indicates that different molecular structures may be present including silicon, hydrogen and oxygen in the  $a\text{-Si}$  network. The optical constants and the conductivity have shown strong sensitivity to the hydrogen and oxygen content. The refractive index for  $h\nu = 1.0$  eV stayed between 2.2 (for 24% of oxygen) and 2.8 (for the lowest content). The optical absorption and the electrical

conductivity depend mainly on the hydrogen content. The optical gap increased from about 1.7 to 1.9 eV when the H<sub>2</sub> partial pressure increased from 0 to 0.1 mTorr. In this same interval of H<sub>2</sub> pressure, the electrical conductivity at room temperature decreased from 10<sup>-4</sup> to 10<sup>-9</sup> (Ωcm)<sup>-1</sup>, whereas the activation energy attained its highest value of 0.73 eV. These results show that good quality films can be obtained by the RF sputtering technique, aiming the construction of thin film transistors for active matrix addressing of liquid crystal panels.

## INDICE

	pag.
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO SILÍCIO AMORFO	
HIDROGENADO.....	3
1.1 - ESTRUTURA.....	3
1.2 - ESTRUTURA ELETRÔNICA.....	9
A) VISÃO GERAL DA FÍSICA DE ESTADO SÓLIDO.....	9
B) ESTADOS ELETRÔNICOS NO SILÍCIO AMORFO.....	12
- DENSIDADE DE ESTADOS.....	13
- MOBILIDADE NOS ESTADOS LOCALIZADOS.....	16
- CONDUTIVIDADE E ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	17
- ABSORÇÃO ÓPTICA.....	18
- INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO.....	20
1.3 - O ESPECTRO VIBRACIONAL DO Si:H-a.....	21
- MODOS VIBRACIONAIS DAS MOLÉCULAS SiH <sub>x</sub> .....	22
- ESPECTRO DE IMPUREZAS.....	26
CONCLUSÃO.....	27
CAPÍTULO 2 - MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE Si:H-a.....	
2.1 - DEPOSIÇÃO DE Si:H-a POR "SPUTTERING".....	29
A) MECANISMO DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA E PLASMA.....	29
B) A DESCARGA DE RF.....	32
C) INTERAÇÃO PLASMA - ALVO.....	36
D) INTERAÇÃO PLASMA - SUBSTRATO.....	38
- BOMBARDEAMENTO DA SUPERFÍCIE.....	38

- REAÇÕES NA FASE SÓLIDA.....	40
E) "MAGNETRON SPUTTERING".....	41
2.2 - DEPOSIÇÃO DE Si:H-a A PARTIR DA SILANA.....	42
A) CVD TÉRMICO.....	42
B) CVD ASSISTIDO POR PLASMA.....	43
C) FOTO-CVD.....	45
2.3 - CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE Si:H-a OBTIDOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA.....	46
A) ESTRUTURA.....	47
B) CONTEÚDO DE HIDROGÊNIO.....	48
C) PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	49
D) TRANSPORTE ELÉTRICO.....	52
CONCLUSÃO.....	54
CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	55
3.1 - O SISTEMA DE DEPOSIÇÃO.....	56
A) CARACTERÍSTICAS DO EQUIPAMENTO.....	56
B) MEDIDAS REALIZADAS NO SISTEMA.....	60
3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE Si:H-a.....	61
A) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	61
B) MEDIDA DE ESPESSURA.....	62
C) MEDIDA DE CONDUTIVIDADE.....	63
D) DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES ÓPTICAS.....	64
E) ANÁLISE DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....	68
CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	70
A) DESEMPENHO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO .....	70

B) COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA RESIDUAL DA CAMARA DE DEPOSIÇÃO.....	73
C) EFEITOS DO BOMBARDEAMENTO POR ELÉTRONS E IONS DO PLASMA.....	76
D) TAXA DE DEPOSIÇÃO.....	80
E) ESTRUTURA VIBRACIONAL E COMPOSIÇÃO DA LIGA.....	83
F) PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	94
G) CONDUTIVIDADE E ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	99
CONCLUSÃO.....	103
REFERÊNCIAS.....	105

gasosa e usando-se a deposição simultânea com múltiplos alvos: (iii) possibilidade de controle de um grande número de parâmetros do processo que influenciam as propriedades do filme, proporcionando o controle da qualidade do material obtido. Portanto, é perfeitamente justificável que se procure otimizar esse processo, pois é evidente que ele oferece uma alternativa atraente para a obtenção de Si:H-a e de suas ligas.

Neste trabalho apresentamos e discutimos algumas propriedades de filmes finos de Si:H-a obtidos em um sistema de pulverização catódica "rf sputtering" que recuperamos e adaptamos para esse fim. A motivação principal deste estudo é a identificação das condições de deposição mais favoráveis à obtenção de materiais com baixa concentração de defeitos, adequados à construção de TFTs.

A razão de se buscar um filme de Si amorfo com baixa concentração de defeitos reside no fato de que tal material deve possuir uma densidade de estados eletrônicos localizados suficientemente baixa para permitir a dopagem eficiente e a indução de cargas livres por efeito de campo, duas características essenciais da camada ativa de um transistor de efeito de campo. Além disso, a densidade de estados localizados no filme de Si:H-a determina os dois principais parâmetros que caracterizam o desempenho do TFT no acionamento de células de cristal líquido: a razão entre as correntes de canal com e sem tensão aplicada a porta do dispositivo ( $I_{on}$  e  $I_{off}$  respectivamente) e a tensão de limiar  $V_T$ . A otimização do processo de deposição do filme de Si:H-a buscando minimizar a densidade de estados localizados é, portanto, tarefa de importância fundamental para a obtenção de TFTs de bom desempenho.

## CAPÍTULO 1

### PROPRIEDADES FÍSICAS DO SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

Apresentamos uma descrição sucinta das propriedades físicas do silício amorfo hidrogenado com base em estudos experimentais e teóricos já realizados por diversos autores. Sempre que possível, a estrutura do silício cristalino é tomada como referência para comparações. Os modelos que usamos para descrever a estrutura eletrônica do material amorfo baseiam-se na teoria generalizada de estado sólido proposta por David Adler<sup>(1)</sup>, na qual a periodicidade da rede atômica não é de importância fundamental e dentro da qual a teoria dos cristais representa uma particularização.

#### 1.1 - ESTRUTURA

O modelo estrutural de maior aceitação para os sólidos amorfos foi proposto há mais de 50 anos, com particular referência aos óxidos vítreos, e mais tarde adaptado para descrever a estrutura dos semicondutores tetraédricos, tais como o silício e o germânio<sup>(1)</sup>. Para estes últimos, a estrutura básica é descrita como sendo constituída por um átomo central com 4 átomos vizinhos mais próximos separados dele por distâncias idênticas à separação interatômica no cristal, mas com um espalhamento de  $\pm 10^\circ$  nos ângulos das ligações em torno do valor tetraédrico cristalino<sup>(1)</sup>.

Evidências experimentais para esta estrutura podem ser obtidas por estudos de difração (raio X, elétrons e nêutrons). Tais medidas podem ser usadas para se determinar a separação interatômica de átomos vizinhos desde um átomo central. Um resultado importante desta técnica de análise aplicada ao silício amorfo (Si-a) é mostrada na figura 1.1.

O espectro de difração de elétrons de um filme de Si é analisado para se obter a probabilidade da distribuição atômica  $\rho(r)$ . O gráfico apresenta a função de distribuição radial  $4\pi r^2 \rho(r)$  para o filme apenas depositado e para o mesmo filme cristalizado após tratamento térmico. A posição dos picos indica a separação interatômica e a área sob cada pico indica o número de átomos em cada distância.

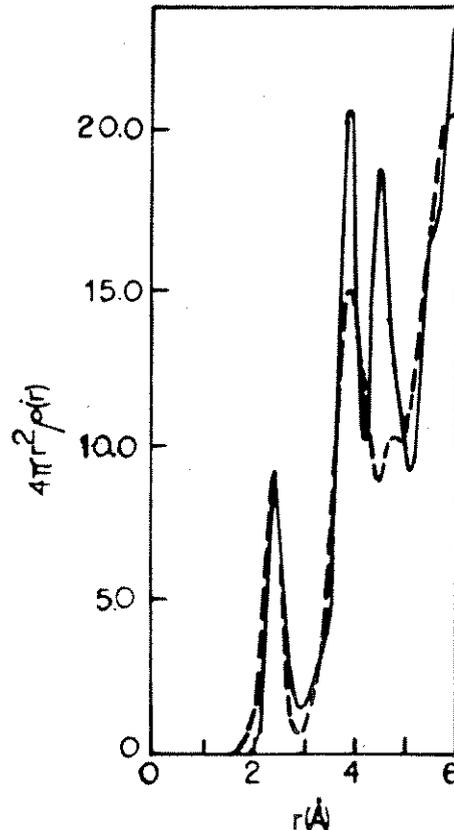


Figura 1.1 - Função de distribuição radial de um filme de Si-a (---) evaporado com 100 angstroms de espessura comparada a do Si cristalizado (—) após tratamento térmico. (ref.1)

A estrutura bem conhecida do silício cristalino ( Si-c ) pode ser descrita como tendo um átomo central ao qual estão ligados 4 primeiros vizinhos com uma separação de 2.35 Å, formando um tetraedro regular com ângulos de  $109.5^\circ$  entre as ligações. Desde que cada átomo vizinho deve também estar ligado aos vértices de um tetraedro, existem

12 segundos vizinhos em distâncias de 3.84 Å desde o átomo central. Na continuação da estrutura periódica, os terceiros vizinhos ficam a 4.50 Å e os quartos vizinhos a 5.43 Å, o que corresponde à aresta do cubo que é a célula unitária da estrutura do diamante.

O traço contínuo na figura 1.1 mostra os primeiros quatro picos da estrutura do Si-c. É nítida a semelhança entre os primeiros picos nas duas estruturas, revelando que o ambiente dos primeiros vizinhos no Si-a também é um tetraedro com separações interatômicas de 2.35 Å em relação ao átomo central. Existe também uma similaridade entre os dois segundos picos, embora o maior alargamento da linha tracejada sugira que no Si-a existe um espalhamento das distâncias dos segundos vizinhos devido à desordem posicional. A extensão deste alargamento indica que os ângulos de ligação não são todos  $109.5^\circ$  no Si-a, mas devem estar distribuídos em um intervalo desde  $100^\circ$  a  $120^\circ$ . Entretanto, existe apenas uma indicação muito tênue do pico para os terceiros vizinhos, sugerindo forte espalhamento das distâncias como resultado da desordem dos ângulos de ligação<sup>(1)</sup>.

Certamente que a semelhança entre as estruturas do Si-c e Si-a não é casual, mas antes deve refletir uma propriedade atômica, qual seja, a estrutura eletrônica do Si. Em um átomo isolado, o Si, que tem quatro elétrons de valência, mantém dois desses elétrons no estado "3s" e outros dois em estados "3p". Contudo, ao formar ligações covalentes, um elétron "3s" é promovido ao estado "3p" vazio, transformando os estados de valência em orbitais híbridos "sp<sup>3</sup>" simplesmente ocupados, os quais, no estado de mais baixa energia, estão direcionados ao longo dos eixos de um tetraedro regular com ângulo de  $109.5^\circ$  entre ligações e separação interatômica de 2.35 Å.

O cristal de silício, no qual a geometria das ligações

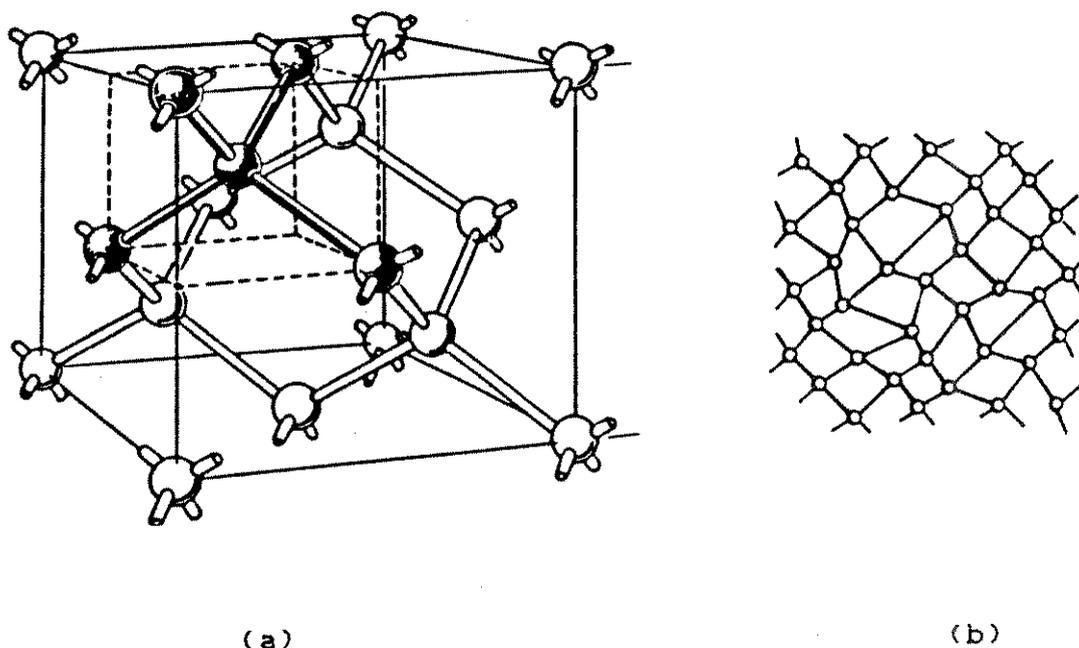


figura 1.2 - (a) Célula unitária da estrutura do silício cristalino.

(b) Representação esquemática bidimensional da rede atômica do Si amorfo.

atômicas corresponde exatamente à estrutura do tetraedro regular descrita acima, representa o estado de mais baixa energia do conjunto de átomos que formam o sólido. A estrutura amorfa do Si, por outro lado, representa um estado excitado metaestável do sistema, o qual pode se formar pelo resfriamento suficientemente rápido a partir de uma fase gasosa de átomos, num processo que retarda o movimento atômico coletivo que poderia levar os átomos a se arranjamem nos sítios da rede cristalina. Com aquecimento a temperaturas elevadas, o Si-a tende a cristalizar<sup>(1)</sup>. A figura 1.2 mostra a célula unitária da estrutura cristalina do silício e uma representação bidimensional esquemática da rede atômica do silício amorfo.

Quando num sólido amorfo a separação interatômica e o ângulo entre as ligações se encontram dentro de intervalos estreitos de variação em torno dos valores correspondentes no cristal, o material é

dito como exibindo ordem em curta distância e a estrutura resultante é denominada rede randômica<sup>(4)</sup>.

Para caracterizar a estrutura observada em filmes de Si-a, ao se utilizar o modelo de rede randômica, é necessário considerar as várias possibilidades de defeitos estruturais que podem existir na rede amorfa. O filme de Si-a cresce a partir da condensação, no substrato, de uma fase gasosa de átomos ou moléculas num processo no qual são rapidamente "resfriados" ao colidirem com a superfície. Entretanto, nesse processo de resfriamento as partículas condensadas no substrato não perdem totalmente suas energias cinéticas, de modo que os átomos e moléculas de Si podem apresentar alguma velocidade de translação na superfície do substrato, cuja magnitude depende, via de regra, de certas condições do processo, como por exemplo da temperatura de deposição. As partículas em movimento na superfície do substrato podem realizar colisões e formar ligações entre si, dando origem a agregados atômicos que crescem tanto paralelamente à superfície quanto na sua direção normal. Numa etapa posterior esses agregados atômicos unem-se uns aos outros para formar um filme contínuo sobre a superfície, num processo denominado coalescência. Contudo, se as partículas de Si na superfície do substrato tiverem energias cinéticas muito baixas, pode ser que a coalescência dos agregados atômicos não seja completa, o que resulta em defeitos estruturais tais como "buracos" ou vacâncias na rede atômica, ou o crescimento na forma de colunas, produzindo o que se denomina estrutura colunar. A presença desses defeitos na rede atômica implica na existência de regiões de baixa densidade e superfícies internas na estrutura, nas quais, em geral, existem grandes concentrações de ligações incompletas, ou falhas de coordenação, que influenciam fortemente as propriedades elétricas e

ópticas do material. Contudo, as falhas de coordenação não ocorrem somente nas superfícies internas dos defeitos, podendo existir ligações incompletas em todo o volume do filme, bem como na interface com o substrato e na sua superfície livre. A figura 1.3 apresenta de forma esquemática as possibilidades de coordenação atômica na estrutura do Si-a.

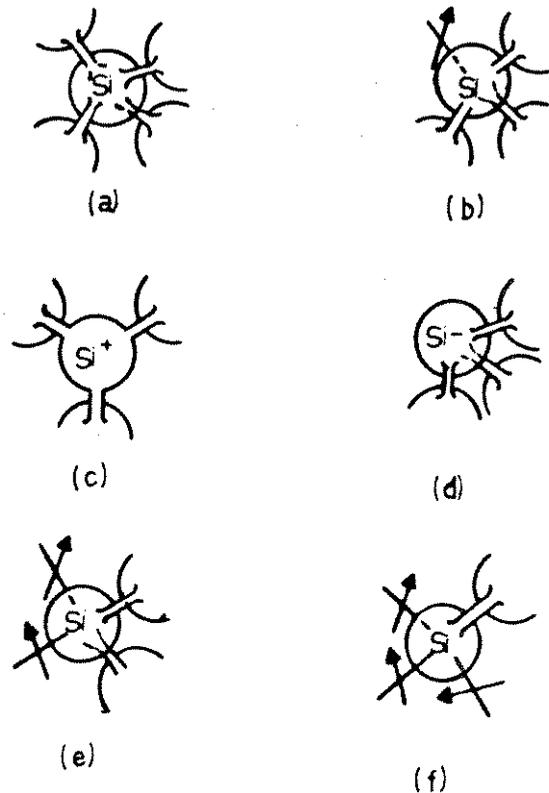


Figura 1.3 - Possibilidades de coordenação local do átomo de Si na rede amorfa. (ref.1)

- a) Quatro ligações completas - estado fundamental;
- b) Falha de coordenação ("dangling bond");
- c) Sítio atômico positivamente carregado;
- d) Sítio atômico negativamente carregado;
- e) Dupla falha de coordenação;
- f) Tríplíce falha de coordenação.

A razão pela qual as falhas de coordenação têm grande influência nas propriedades do Si-a é que esses defeitos geram estados eletrônicos localizados na região correspondente à banda proibida do cristal, os quais, quando em altas concentrações, dominam o comportamento eletrônico do material. Devido à localização espacial,

esses estados atuam como centros de recombinação de cargas livres e podem portanto estar carregados, o que significa que os sítios atômicos onde existem ligações incompletas podem ter uma carga líquida localizada, conforme é mostrado na figura 1.3 .

## 1.2 - ESTRUTURA ELETRÔNICA

### A) VISÃO GERAL DA FÍSICA DE ESTADO SÓLIDO

A descrição precisa das propriedades físicas do conjunto de partículas que formam um sólido é obtida, a princípio, a partir das soluções da equação de Schroedinger do sistema:

$$H \psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = E \psi(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (1.1)$$

Nesta equação,  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$  é uma função complexa das posições das  $n$  partículas do sólido (elétrons e núcleos), cujo módulo quadrado,  $|\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|$ , representa a densidade de probabilidade das partículas se encontrarem nas posições  $r_1, r_2, \dots, r_n$  respectivamente.  $E$  é a energia do estado representado pela função  $\psi$  e  $H$  é o operador Hamiltoniano do sistema, o qual pode ser escrito como:

$$H = \sum_{i=1}^n \left( \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + V(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (1.2)$$

onde  $\nabla_i^2$  é o operador Laplaciano da partícula  $i$  e  $V(r_1, r_2, \dots, r_n)$  é a energia potencial do conjunto de partículas.

Das soluções associadas  $\psi$  e  $E$  para todos os estados possíveis do sistema, pode-se especificar as propriedades elétricas, ópticas e térmicas do sólido. Entretanto, enquanto para sistemas simples como átomos isolados e pequenas moléculas, a equação 1.1 pode ser resolvida com alto grau de precisão, para os sólidos, os quais

possuem tipicamente  $\sim 10^{23}$  núcleos e  $\sim 10^{24}$  elétrons por  $\text{cm}^3$ , isto representa um problema extremamente difícil de resolver. Nos cristais, a periodicidade da rede proporciona grande simplificação matemática, porém, a quantidade enorme de variáveis exige simplificações adicionais que são obtidas com duas aproximações. A aproximação adiabática se baseia no fato de que os elétrons, tendo massa muito menor do que os núcleos, podem acompanhar rigorosamente todos os movimentos nucleares, enquanto os núcleos não respondem rapidamente à mudanças no estado eletrônico. Isto permite negligenciar a interação elétron-fônon em primeira ordem, ou seja, permite considerar independentes as estruturas eletrônica e vibracional do sólido. Já a aproximação monoelétrica estabelece que, ao resolver o problema eletrônico, é possível assumir que cada elétron se move no campo médio devido a todos os demais, ignorando-se desse modo os efeitos de correlação eletrônica, isto é, a possibilidade de que dois elétrons possam correlacionar seus movimentos de tal modo a minimizar a interação repulsiva entre eles<sup>(1)</sup>.

Aplicadas estas aproximações, os estados eletrônicos podem ser descritos pelo conjunto de soluções da equação 1.1 para um único elétron:

$$H_1 \phi_1(r_1) = E_1 \phi_1(r_1) \quad (1.3)$$

onde é assumido que os núcleos se mantêm fixos em suas posições de equilíbrio e que o efeito de todos os demais elétrons está incluído no operador  $H_1$ .

Nos cristais, devido a periodicidade da rede, as funções  $\phi$  que satisfazem a equação 1.3 podem ser escritas em uma forma geral conforme estabelece o teorema de Bloch, e isso conduz aos seguintes resultados gerais para os estados eletrônicos: a) todos os estados são

caracterizados por apresentarem funções de onda periódicas com a mesma periodicidade da rede e, portanto, têm a mesma distribuição de densidade de probabilidade em todas as células primitivas da rede. Por isso os estados eletrônicos cristalinos são denominados estados estendidos. b) o espectro de energias eletrônicas apresenta regiões com alta densidade de estados, chamadas bandas, separadas por regiões onde nenhum estado é permitido. Como exemplo, a distribuição de densidade de estados  $g(E)$  ( número de estados eletrônicos por unidade de energia em um volume unitário ), calculada para o silício cristalino (Si-c) na região das bandas provenientes dos estados atômicos de valência, é mostrada na figura 1.4 <sup>[1]</sup>.

As propriedades elétricas e ópticas de um sólido podem ser deduzidas a partir de sua distribuição de densidade de estados  $g(E)$ . Em particular a condutividade  $\sigma$  é dada por <sup>[1]</sup>:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} e g(E) F(E) \mu(E) dE \quad (1.4)$$

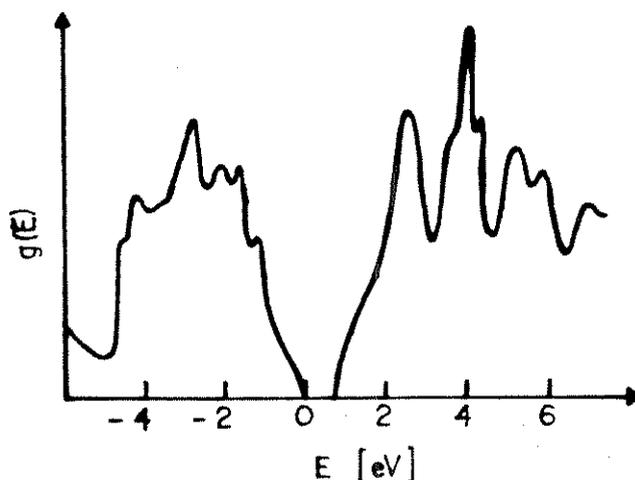


figura 1.4 - Distribuição de densidade de estados para as bandas de valência e condução do Si-c. (ref. 1)

onde  $F(E)$  é a função de distribuição de Fermi-Dirac que fornece a probabilidade de ocupação do estado de energia  $E$  e  $\mu(E)$  é a mobilidade correspondente ao estado eletrônico, definida como a velocidade de deriva do elétron no estado  $E$  por unidade de campo elétrico aplicado. A mobilidade é controlada pelos processos de espalhamento que afetam o movimento eletrônico através do sólido sob ação do campo externo. Este espalhamento pode ser devido à fônons, outros elétrons ou, em alguns casos, aos próprios núcleos iônicos (impurezas ionizadas).

A absorção óptica também pode ser obtida de  $g(E)$ . Um fóton de energia  $\hbar\omega$  pode ser absorvido se ele consegue excitar um elétron de um estado ocupado de energia  $E$  para um estado desocupado de energia  $E + \hbar\omega$ . O coeficiente de absorção, que depende da energia do fóton, pode ser escrito como <sup>(1)</sup>:

$$\alpha(\omega) = \frac{K}{\hbar\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} |M(E)|^2 g(E) g(E+\hbar\omega) F(E) [1 - F(E+\hbar\omega)] dE \quad (1.5)$$

onde  $M(E)$  é o elemento de matriz do momento entre os estados em  $E$  e  $E + \hbar\omega$  e  $K$  é uma constante. Em geral é assumido que  $M(E)$  é independente da energia  $e$ , portanto, a variação espectral de  $\alpha(\omega)$  pode ser deduzida somente de  $g(E)$ .

## B) ESTADOS ELETRÔNICOS NO SILÍCIO AMORFO

Muito embora a teoria convencional das bandas de energia tenha sido muito bem sucedida em explicar o comportamento dos cristais, ela induz à visão inconsistente com a experiência, de que a periodicidade é essencial para o comportamento eletrônico dos sólidos. Se tal fosse o caso, deveríamos observar grandes mudanças nas propriedades dos materiais com a fusão, onde virtualmente a ordem em longas distâncias

é perdida. Porém, isto não é observado em uma grande classe de materiais, onde a fusão do cristal produz alterações muito pequenas na condutividade. Portanto, não só a densidade de estados  $g(E)$  mas também a mobilidade  $\mu(E)$  dos elétrons devem ser relativamente independentes da periodicidade cristalina.

De fato, uma formulação alternativa mais geral da teoria de estado sólido deve enfatizar a importância da estrutura eletrônica e das interações entre átomos vizinhos, mais do que a periodicidade da rede <sup>(1)</sup>.

### DENSIDADE DE ESTADOS

Desde que a ordem em curtas distâncias é essencialmente a mesma no silício cristalino e amorfo, suas distribuições de densidade de estados  $g(E)$  não devem diferir apreciavelmente. A figura 1.5 mostra um esboço da distribuição de densidade de estados para o Si-a na região entre as bandas de valência e condução do cristal. As principais diferenças nessa distribuição de estados em relação ao caso cristalino são as seguintes: As distorções na geometria das ligações na rede amorfa provocam um espalhamento das energias dos estados ligados e não ligados, produzindo uma distribuição de densidade de estados que varia mais gradualmente do que a distribuição de estados no cristal. Isto faz com que as bandas de valência e de condução no material amorfo se prolonguem além dos limites da banda proibida do cristal. Outra diferença importante está na natureza essencialmente localizada dos estados eletrônicos dentro dos prolongamentos das bandas ( regiões C e D da figura 1.5 ). Por localização de um estado eletrônico deve-se entender a limitação espacial do orbital do elétron em torno de uma posição da rede atômica, contrariamente ao que

acontece com os estados cristalinos, os quais são estendidos ao longo de todo o volume do sólido. A mobilidade dos elétrons é a propriedade mais característica da localização desses estados. O mecanismo de transporte dominante nos estados localizados é o processo de tunelamento entre sítios adjacentes com probabilidade dependente da superposição dos orbitais eletrônicos em cada sítio<sup>(1)</sup>. Assim, a mobilidade é menor no centro do "gap" aumentando em direção ao interior das bandas, uma vez que a densidade de estados nesta região é maior. Esta tendência é caracterizada por uma variação abrupta da mobilidade em duas ou três ordens de grandeza na região dos níveis de energia  $E'_V$  e  $E'_C$  (figura 1.5), os quais são, por isso, denominados

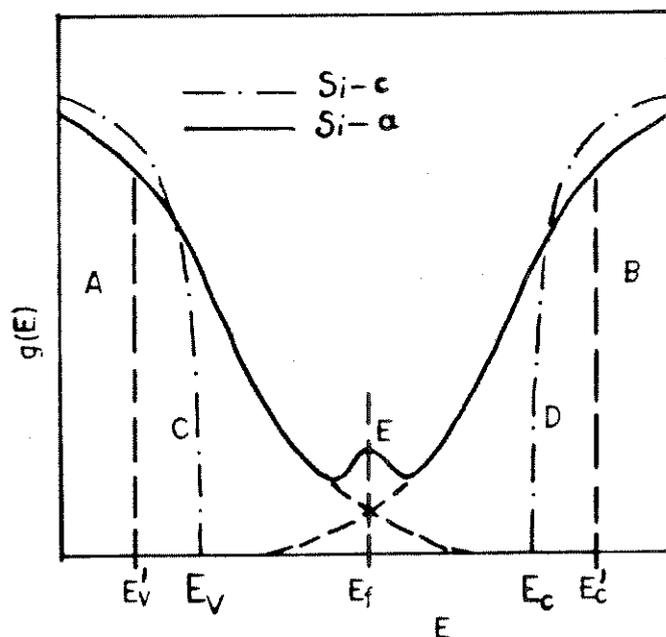


Figura 1.5 - Distribuição de densidade de estados na região do "gap" entre as bandas de valência e condução no Si-a. A linha de traço e ponto indica a distribuição no cristal.  $E_c$  e  $E_v$  são os limites da banda proibida do cristal.  $E'_c$  e  $E'_v$  são as bordas de mobilidade do Si-a (ver o texto) e  $E_f$  é a energia de Fermi.  
 A e B) Estados estendidos (bandas de energia)  
 C e D) Estados localizados (prolongamentos das bandas)  
 E) Densidade de estados no nível de Fermi.

bordas de mobilidade, e a diferença  $E'_g = E'_c - E'_v$  é denominada "gap" de mobilidade. As regiões A e B na figura 1.5 correspondem aos estados eletrônicos estendidos do silício amorfo, que são semelhantes aos estados cristalinos, muito embora a mobilidade tanto de elétrons quanto de lacunas no cristal seja muito superior aos valores observadas no Si-a. Desde que o silício amorfo é desprovido de banda proibida, é o "gap" de mobilidade que lhe confere suas propriedades semicondutoras.

A distribuição de estados em torno da energia de Fermi na região central do "gap" ( região E da figura 1.5 ), tem origem tanto da superposição dos prolongamentos das bandas como pela presença de estados localizados profundos devidos aos defeitos de coordenação, os quais atuam como armadilhas ou centros de recombinação. Os estados presentes nos prolongamentos das bandas em torno de  $E_f$  podem estar carregados pela transferência de carga dos estados de valência acima de  $E_f$  para os estados de condução abaixo de  $E_f$ . Tais níveis profundos carregados podem limitar fortemente a mobilidade de elétrons e lacunas livres nos estados estendidos do material. A densidade de estados no nível de Fermi,  $g(E_f)$ , é um parâmetro importante na avaliação da qualidade do semiconductor amorfo, sendo muito dependente do processo de preparação do material. Se  $g(E_f)$  é pequena, menor do que  $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ , o material é dito de boa qualidade na medida em que cargas livres podem ser facilmente criadas por dopagem ou induzidas por efeito de campo, suas propriedades ópticas e elétricas sendo adequadas às aplicações em dispositivos, por exemplo para uso como camada ativa em TFTs. Entretanto, para valores maiores de  $g(E_f)$  existe uma tendência crescente de redução da sensibilidade do material à dopagem e ao efeito de campo, na medida em que as cargas

livres podem ser "capturadas" nos estados localizados em torno da energia de Fermi. Nesse caso as propriedades ópticas e elétricas do material tipicamente são ruins, sendo, portanto, inadequado às aplicações em dispositivos.

### MOBILIDADE NOS ESTADOS LOCALIZADOS

Conforme citamos anteriormente, o transporte eletrônico nos estados localizados dos prolongamentos das bandas ocorre pelo processo de tunelamento ("hopping") entre sítios adjacentes. Este mecanismo é caracterizado por uma mobilidade que pode ser escrita como<sup>[1]</sup>:

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(-2\gamma d) \exp(-W/KT) \quad (1.6)$$

Nesta expressão,  $\exp(-2\gamma d)$  representa a probabilidade da transição entre dois estados eletrônicos com energias semelhantes, separados pela distância  $d$ . A constante  $\gamma$  é denominada parâmetro de decaimento e está associada à extensão das funções de onda eletrônicas nos estados localizados, de modo que o termo  $\exp(-2\gamma d)$  descreve a superposição das funções de onda entre os sítios adjacentes separados pela distância  $d$ . Ambos,  $\gamma$  e  $d$ , dependem da energia dos estados. O fator de Boltzmann adicional,  $\exp(-W/KT)$ , aparece devido à assistência de fônons ao processo de tunelamento. A energia de ativação  $W$  está associada à intensidade do acoplamento elétron-fônon nos estados localizados. O pré-fator  $\mu_0$  é dependente da temperatura, variando com  $T^{-1}$  [1].

A mobilidade tanto de elétrons quanto de lacunas nos estados estendidos do Si-a pode ser fortemente limitada pela presença dos estados profundos carregados e pela existência de centros de

recombinação devidos às falhas de coerência, sendo, em geral, três ou quatro ordens de grandeza menores do que as mobilidades no cristal. Medidas de tempo de trânsito em filmes de Si:H-a de alta qualidade, obtidos pela decomposição de silana<sup>(2)</sup>, resultaram em valores da ordem de  $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  para a mobilidade dos elétrons e  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  para a das lacunas em temperatura ambiente, enquanto que os valores correspondentes no cristal de silício intrínseco são  $1360 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  e  $468 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  para elétrons e lacunas respectivamente<sup>(8)</sup>.

### CONDUTIVIDADE E ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A existência de dois caminhos paralelos de transporte no Si-a permite que se escreva a condutividade sob equilíbrio termodinâmico no material como tendo duas componentes<sup>(9)</sup>:

$$\sigma = \sigma_{o1} \exp[-(E_c - E_f)/KT] + \sigma_{o2} \exp[-(E - E_f + W)/KT] \quad (1.7)$$

O primeiro termo descreve o transporte nos estados estendidos. Para o material não dopado,  $E_f$  situa-se aproximadamente no centro do "gap" e a diferença  $E_c - E_f$ , denominada energia de ativação da condutividade, varia entre 0.7 e 0.9 eV, dependendo da qualidade do material<sup>(9)</sup>. Este termo é análogo à condutividade do silício cristalino intrínseco, para o qual a energia de ativação é igual à metade da largura da banda proibida. O segundo termo representa a contribuição devida ao mecanismo de tunelamento ("hopping") nos estados localizados dos prolongamentos das bandas. O expoente da segunda exponencial tem  $E - E_f + W$  menor ou igual à 0.2 eV em geral. A importância do transporte nos estados localizados em relação à condutividade total depende da densidade desses estados e da temperatura. Em baixas temperaturas predomina o transporte por "hopping" nos estados localizados, porque as cargas são excitadas

preferencialmente para os estados dentro do "gap" de mobilidade. Em temperaturas elevadas (maiores do que  $\sim 200$  K), entretanto, a contribuição do transporte através dos estados localizados depende essencialmente da qualidade do material. No silício amorfo de baixa qualidade, devido a alta densidade de estados nos prolongamentos das bandas dentro do "gap" de mobilidade, o transporte por "hopping" pode dominar mesmo em temperatura ambiente. Neste caso, a condutividade do material tem baixa energia de ativação e é pouco sensível à temperatura. Na medida em que melhora a qualidade do material, pela redução no número de ligações incompletas ("dangling bonds") e tensões mecânicas na rede ("stress"), a densidade de estados no "gap" de mobilidade do Si-a diminui, reduzindo a importância do mecanismo de tunelamento nos estados localizados. Em materiais de alta qualidade, praticamente toda condução se dá através dos estados estendidos e a condutividade apresenta energia de ativação aproximadamente igual à metade do "gap" de mobilidade.

### ABSORÇÃO ÓPTICA

Uma das diferenças mais características entre as propriedades do Si-a e do Si-c é o formato da borda de absorção óptica nos dois materiais. Em Si-c, o coeficiente de absorção  $\alpha$  cresce lentamente com o aumento da energia do fóton acima do "gap" de 1.1 eV da banda de energias proibidas, porque a mínima transição óptica entre estados de valência e condução é indireta, ou seja, não conserva o momento cristalino. Desde que os fótons nesta faixa de energia não transportam momento linear suficiente, tal transição requer a assistência de fônons, e estima-se que  $\alpha$  seja reduzido por um fator de cerca de 100 em relação à transição direta correspondente. Em sólidos amorfos, por

outro lado, a inexistência de periodicidade na rede reduz as exigências para a conservação do momento, já que todas as transições são diretas <sup>(1)</sup>.

Além disso, enquanto em cristais semicondutores intrínsecos existe coincidência entre a mínima energia de fóton absorvida e o dobro da energia de ativação da condutividade, para o semiconductor amorfo a conexão entre a borda de absorção óptica e o "gap" de mobilidade não é evidente, desde que transições de baixa energia entre estados localizados no "gap" podem ser tão prováveis quanto as transições entre os estados estendidos, separados pelo "gap" de mobilidade.

Apesar disso, ao se analisar o comportamento do coeficiente de absorção  $\alpha$  em Si-a é usual assumir que as densidades de estados tanto na banda de condução ( $g_c(E)$ ) quanto na banda de valência ( $g_v(E)$ ), nas regiões das bordas de mobilidade, variam segundo a mesma lei quadrática válida para o cristal, de modo que se pode escrever:

$$g_v(E) = K_v (E'_v - E)^{1/2} \quad (1.8)$$

$$g_c(E) = K_c (E - E'_c)^{1/2} \quad (1.9)$$

O uso dessas relações na equação 1.5 para  $\alpha$ , adicionalmente à hipótese de que  $M(E)$  é independente da energia, resulta em <sup>(1)</sup>:

$$\alpha(\omega) = \frac{B}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E'_g)^2 \quad (1.10)$$

onde  $B$  é uma constante e  $E'_g = E'_c - E'_v$ .

Esse modelo sugere que um gráfico de  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$  como função de  $\hbar\omega$  deve ser linear acima da energia  $E'_g$ , para a qual  $\alpha$  se anula. Por isso, o valor de  $\hbar\omega$  extrapolado para  $\alpha = 0$  é assumido como o "gap" óptico do material e, se as densidades de estados dadas pelas equações 1.8 e 1.9 são corretas para ambas as bordas de mobilidade, este valor

coincide com o "gap" de mobilidade. Esse tipo de gráfico é mostrado na figura 1.6 para o Si-a e para o Si-c, ambos intrínsecos, na região de 1.0 a 2.5 eV. É nítido que a absorção óptica no Si-a cresce muito mais rapidamente do que no Si-c nesta região espectral, de acordo, portanto, com o que foi dito anteriormente.

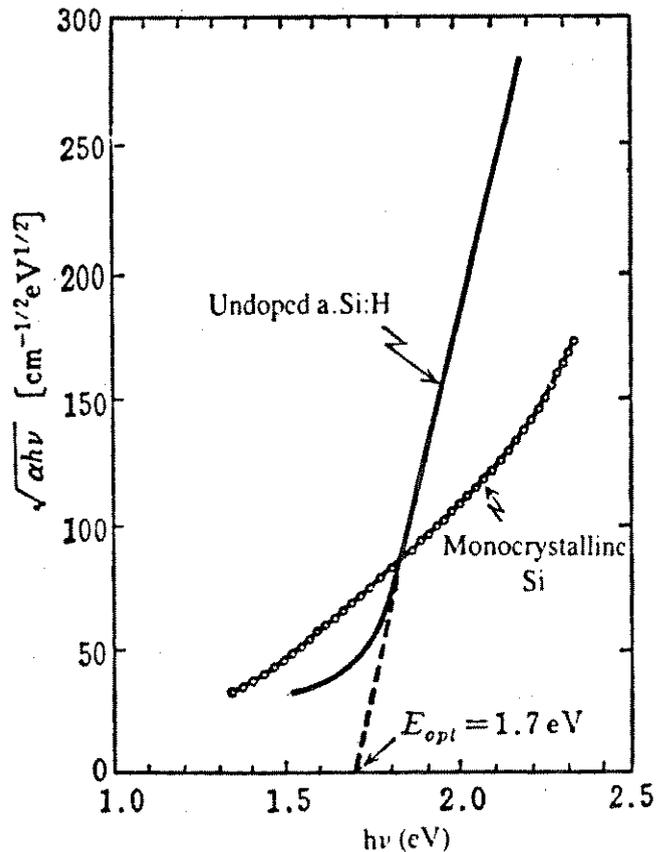


figura 1.6 - Comportamento de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  em função de  $h\nu$  na região de 1.0 a 2.5 eV para o Si-a e Si-c intrínsecos. (ref.9)

### INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO

O Si-a, conforme já discutimos, é caracterizado por apresentar uma estrutura atômica sujeita a tensões mecânicas ("stress") e falhas de coordenação ("dangling bonds"), responsáveis pela existência de estados eletrônicos localizados que dominam as propriedades ópticas e

de transporte do material. O hidrogênio, ao se incorporar nas ligações incompletas na rede de silício amorfo durante o crescimento do filme, formando a liga  $\text{Si}_{1-x}\text{H}_x$ -a, cumpre duas funções essenciais para a melhoria da qualidade do material: a remoção de estados localizados profundos em torno da energia de Fermi, decorrentes das falhas de coordenação, formando ligações com os estados de spins desemparelhados e, a redução das tensões na rede ("stress") pelo decréscimo no número médio de coordenação do átomo de silício, o que tende a diminuir a densidade de estados nos prolongamentos das bandas. Por isso, a incorporação de hidrogênio no Si-a resulta, via de regra, em aumento do "gap" óptico e da energia de ativação da condutividade. Além disso, a redução na densidade de estados em torno da energia de Fermi implica na maior sensibilidade do material ao efeito de campo e à dopagem, praticamente imperceptíveis no silício não hidrogenado. A concentração de hidrogênio na liga depende do processo e das condições de deposição do filme de Si:H-a. Contudo, materiais de boa qualidade apresentam concentrações atômicas de hidrogênio tipicamente em torno de 15%, enquanto que a densidade de ligações incompletas no Si-a não hidrogenado, em geral, não é superior à 1%. Isto pode ser interpretado como evidência de que a maior parte do hidrogênio incorporado no Si-a cumpre a função de reduzir as tensões mecânicas na rede (9).

### 1.3 - O ESPECTRO VIBRACIONAL DO Si:H - a

As experiências de absorção de radiação eletromagnética na região entre 2.0 e 40  $\mu\text{m}$  desempenharam papel fundamental na elucidação dos tipos de ligações do hidrogênio incorporado no filme de Si-a, bem como na detecção de impurezas. O modelo geralmente

pela absorção ressonante no infravermelho. Estas vibrações podem ser divididas em três grupos principais: Modo de estiramento ou "stretching", caracterizado pela oscilação no comprimento da ligação de Si-H; Modo de curvamento ou "bending", onde ocorre oscilação no ângulo entre ligações; e modo de rotação ou "wagging", no qual a molécula tende a girar em torno de um eixo. Na figura 1.8 são apresentadas também as frequências de ressonância de cada um desses modos ( em  $\text{cm}^{-1}$ ) para cada uma das estruturas moleculares  $\text{SiH}_x$  (  $x = 1,2,3$  ) que podem existir na rede atômica do  $\text{Si:H-a}$ .

A interpretação dos picos de ressonância no espectro do  $\text{Si:H-a}$  corresponde ao que é amplamente aceito e tem sido publicado na literatura<sup>[4,5]</sup>. Contudo, pode haver diferenças entre materiais obtidos por processos diferentes ou em condições distintas para um

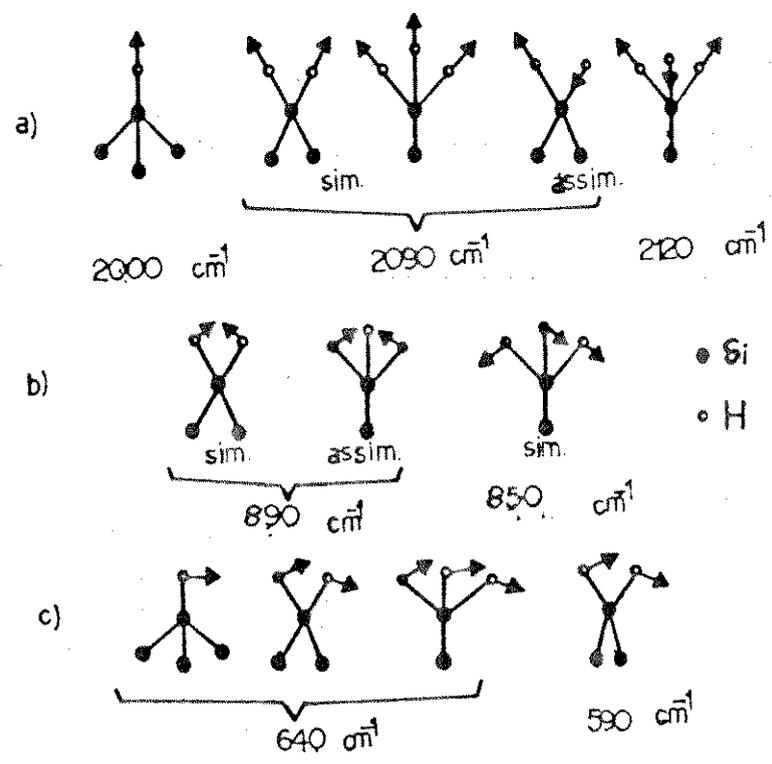


figura 1.8 - Modos de vibração das moléculas  $\text{SiH}_x$  ( $x=1,2,3$ ) na rede de  $\text{Si:H-a}$ . (ref.5)  
 a) modo "stretching"  
 b) modo "bending"  
 c) modo "wagging"

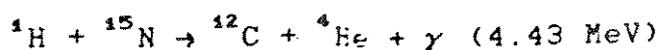
mesmo processo, desde que a resposta espectral depende da morfologia e composição do filme e essas propriedades são diretamente determinadas pelo processo de obtenção. A presença de colunas e de microlacunas na rede favorece a incorporação de hidrogênio nas superfícies internas dessas microestruturas, onde, possivelmente, a absorção ressonante tem aspectos distintos do que foi apresentado na figura 1.8 para o corpo do material. Adicionalmente, a incorporação de impurezas, por exemplo oxigênio, durante ou após a deposição, preferencialmente nas ligações pendentes nessas superfícies, também pode modificar a absorção pelo hidrogênio, quando ambos, impureza e hidrogênio, estiverem ligados ao mesmo átomo de silício. Em especial, a resposta em  $2100 \text{ cm}^{-1}$  também tem sido atribuída à estruturas de polímeros  $(\text{SiH}_2)_n$  nas superfícies internas de filmes com morfologia colunar <sup>[4]</sup> e ao "stretching" da ligação Si-H quando existe um átomo de oxigênio ligado ao silício <sup>[6]</sup>. Por outro lado, em filmes fortemente oxidados, onde podem se formar moléculas nas quais o átomo de silício tem um hidrogênio e três oxigênios como vizinhos, a frequência da vibração do tipo "stretching" da ligação Si-H é deslocada para  $2250 \text{ cm}^{-1}$  <sup>[6]</sup>.

A estimativa do número de osciladores em cada modo de vibração é feita com base na teoria de dispersão clássica, onde se pode deduzir que, se um grupo de  $N$  dipolos por unidade de volume contribue com um coeficiente de absorção  $\alpha(\omega)$ , então estas quantidades estão relacionadas por <sup>[5]</sup>:

$$N = K \int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (1.11)$$

A integral é denominada absorção integrada e a constante  $K$  depende da frequência de ressonância do modo, da massa e da carga efetiva do

oscilador. A concentração total de hidrogênio na liga pode, a princípio, ser obtida aplicando-se a equação 1.11 às bandas de "stretching" ou "wagging", já que todas as estruturas  $\text{SiH}_x$  ( $x = 1, 2, 3$ ) contribuem para a absorção nestes modos. Inicialmente a determinação da constante  $K$  foi feita por comparação com a absorção correspondente nos gases de hidreto de silício<sup>[5]</sup>. Contudo, surgiram incertezas devido à relação entre o campo aplicado e o campo local na rede amorfa. Duas estimativas diferentes dessa relação, baseadas nas correções de Szigetti e Maxwell-Garnett, levam a concentrações de hidrogênio que diferem entre si por uma ordem de grandeza<sup>[7]</sup>. Entretanto, um procedimento absoluto de calibração logo apareceu, baseado na reação nuclear que ocorre entre o hidrogênio e íons de alta energia, por exemplo íons de nitrogênio  $^{15}\text{N}$  acelerados a 6.4 MeV, cuja reação pode ser descrita pela seguinte equação:



A concentração de hidrogênio é determinada a partir da intensidade da radiação  $\gamma$  resultante<sup>[7]</sup>. Outro método absoluto de determinação da concentração de hidrogênio no  $\text{Si:H}$ -a baseia-se no aquecimento da amostra em alto vácuo e na medição do aumento na pressão parcial do hidrogênio no ambiente devido a liberação do gás a partir do filme<sup>[7]</sup>. C.J. Fang, et al<sup>[7]</sup>, obtiveram os valores  $K_s = 1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  e  $K_w = 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  para as bandas de "stretching" e "wagging" respectivamente, com as medidas sendo realizadas em amostras obtidas por "sputtering". Contudo, observaram que a banda de "wagging" é mais apropriada à determinação do conteúdo de hidrogênio do que a banda de "stretching", porque  $K_s$  não é constante em baixas concentrações de hidrogênio no filme.

## ESPECTRO DE IMPUREZAS

A contaminação do filme por impurezas presentes na câmara de deposição ou pelos gases da atmosfera tem, em geral, o efeito de degradar as propriedades do material e tornar difícil a reprodutibilidade das suas características. Como já foi mencionado, tais impurezas podem ser detectadas por espectroscopia no infravermelho, tal como ocorre com o hidrogênio.

O oxigênio pode ser facilmente detectado em silício pela forte absorção do modo "stretching" da molécula Si-O-Si no intervalo entre  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ , além de modos "bending" em  $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$  e "wagging" em  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  (6). Adicionalmente, quando o oxigênio e o hidrogênio estão ligados ao mesmo sítio atômico na rede de Si-a, além do deslocamento dos modos "stretching" da ligação Si-H para frequências maiores, conforme discutido anteriormente, outra banda em  $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$  é observada e atribuída à uma combinação de vibrações "stretching" e "bending" da molécula Si-O-Si (6). Não há evidências de absorção por grupos OH em filmes de Si:H-a, sugerindo que os dois elementos não se combinam dentro do material (4). O nitrogênio pode formar ligações com o silício e com o hidrogênio, dando origem a duas bandas de absorção, uma em  $3330 \text{ cm}^{-1}$  da molécula NH, e outra bastante intensa, em aproximadamente  $840 \text{ cm}^{-1}$  da ligação SiN. Também o carbono pode se incorporar na rede de Si:H-a formando ligações com o Si para as quais há uma banda de absorção no modo "stretching" em torno de  $760 \text{ cm}^{-1}$ , e vários outros modos podem estar presentes devido às moléculas CH<sub>x</sub>, distribuídos ao longo da região desde  $1300$  a  $3000 \text{ cm}^{-1}$  (4).

## CONCLUSÃO

A descrição sucinta aqui apresentada sobre as propriedades físicas do Si:H-a pode oferecer apenas uma visão muito limitada sobre esse tema tão complexo. Entretanto, o que pretendemos é aplicar alguns modelos simples na avaliação das possibilidades do processo de deposição por pulverização catódica em fornecer material de qualidade, aplicável à confecção de dispositivos. A qualidade do filme de Si:H-a está associada ao seu comportamento como semicondutor, por isso o material de qualidade deve possuir densidade de estados eletrônicos localizados suficientemente baixa para permitir a dopagem eficiente e o controle da condutividade por efeito de campo. Para finalizar este capítulo, apresentamos na tabela 1.1 uma síntese das principais constantes físicas do Si:H-a e Si-c.

Propriedade	Si:H-a	Si-c (9)	
conteúdo de H	8 a 15% GD* (19) 0 a 20% RFS** (2)	—	
"gap" de energia (eV)	~1.25 a ~1.95 "gap" óptico (12)	1.12	
condutividade intrínseca em 300 K ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\sim 10^{-4}$ a $\sim 10^{-10}$ (2)	$\sim 4 \times 10^{-6}$	
energia de ativação da condutividade intrínseca (eV)	~0.13 a ~0.9 (2)	0.56	
parâmetro de rede (Å)	—	5.43	
densidade ( $\text{g cm}^{-3}$ )	~1.95 a ~2.35 (12)	2.33	
mobilidade intrínseca em 300 K ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	elétrons $\rightarrow$ ~1 lacunas $\rightarrow$ $\sim 10^{-2}$ GD* (2)	~1360 ~468	
índice de refração ( $h\nu = 0.3$ eV)	~2.8 a ~3.8 (12)	~3.4	
coeficiente de absorção em 300 K ( $\text{cm}^{-1}$ )	$h\nu = 1.5$ eV	~10 a $>10^4$ (12)	$\sim 10^3$
	$h\nu = 2.0$ eV	$\sim 10^3$ a $>10^4$ (12)	$\sim 5 \times 10^3$

Tabela 1.1 - Constantes físicas do silício amorfo hidrogenado (Si:H-a) e silício cristalino (Si-c).

\* Glow Discharge (GD) (plasma-CVD com silana ( $\text{SiH}_4$ ))  
\*\* RF Sputtering (RFS)

obs. - todos os intervalos para o Si:H-a, com exceção dos ítems indicados por GD, correspondem à filmes obtidos por sputtering com pressão de  $\text{H}_2$  variando entre 0 e ~1 mTorr.

## CAPÍTULO 2

## MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE Si:H - a

Neste capítulo apresentamos uma revisão sobre o processo de pulverização catódica e sua utilização na obtenção de filmes finos de Si:H-a, procurando estabelecer uma relação entre as propriedades físicas mais importantes do material e os principais parâmetros do processo de deposição. Apresentamos ainda as técnicas de deposição de Si:H-a a partir da decomposição do gás silana ( $\text{SiH}_4$ ), estabelecendo uma comparação com a técnica de "sputtering" a partir de alguns resultados publicados. Esses resultados deverão servir de base de comparação para análise do material obtido por nós neste trabalho.

## 2.1 - DEPOSIÇÃO DE Si:H-a POR "SPUTTERING"

## A) MECANISMO DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA E PLASMA

Pulverização catódica (ou "sputtering") é o processo pelo qual material na forma predominantemente atômica é removido de uma superfície devido ao bombardeamento por íons energéticos de um plasma gasoso. Uma das formas mais simples de se produzir um fluxo de íons energéticos sobre uma superfície é polarizá-la com uma tensão adequada em relação ao plasma, de modo que o campo elétrico resultante acelere os íons do plasma em direção à superfície. Atingindo-a, os íons transferem parte de sua quantidade de movimento e energia para os átomos superficiais, podendo provocar a emissão de espécies do material bombardeado.

Os processos de geração do plasma gasoso e de obtenção da pulverização superficial são representados esquematicamente na figura 2.1. Um gás, em geral inerte, é mantido em uma pressão adequada dentro

de uma câmara através de um sistema de alimentação e exaustão. Um campo elétrico é aplicado entre dois eletrodos ( catodo e anodo ) através de uma fonte externa. O gás é constituído predominantemente de moléculas neutras, mas possui uma pequena população de íons positivos e elétrons gerados em colisões envolvendo moléculas de alta energia, as quais se encontram em pequena concentração, conforme nos indica a função de distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann (10). Entretanto, sob a ação do campo elétrico essas cargas são aceleradas e, quando atingem velocidades suficientes, podem produzir mais ionização por impacto nos átomos neutros do gás. Quando esse mecanismo de ionização por colisões é exatamente compensado pelos processos de recombinação que ocorrem simultaneamente, obtém-se uma alta densidade

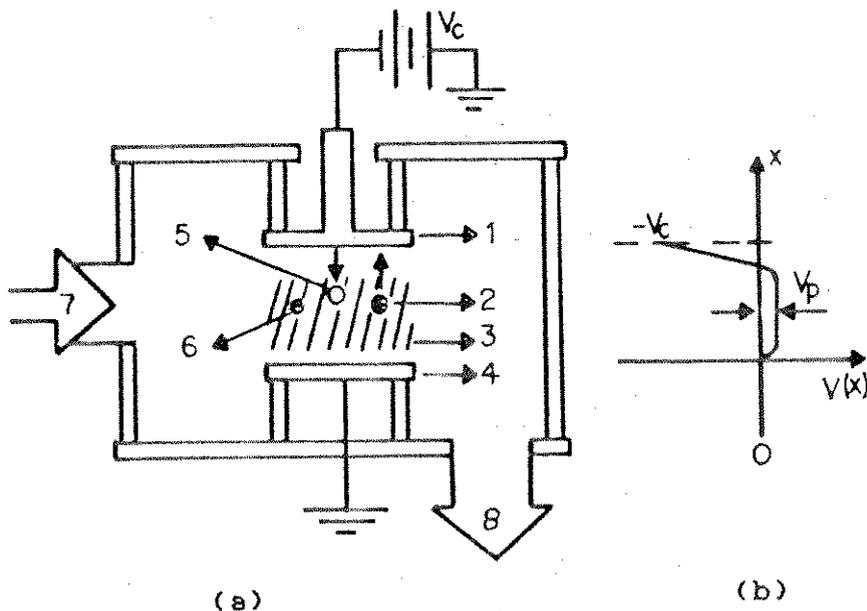


Figura 2.1 - (a) Representação esquemática de um sistema de plasma para pulverização catódica.

(1/4) - catodo / anodo

(2/3) - íon positivo / elétron do plasma

(3) - região luminescente da descarga

(5) - átomo ejetado da superfície do catodo

(7/8) - entrada / exaustão de gás

(b) Gráfico da distribuição de potencial entre os eletrodos.

de cargas em equilíbrio, caracterizando a manutenção de um plasma gasoso. O mesmo potencial que promove a ionização do gás, atrai os íons positivos em direção ao catodo que é polarizado negativamente. Se a energia dos íons incidentes for superior ao limiar para emissão atômica pela superfície, o fenômeno de pulverização superficial poderá ocorrer, gerando uma fase gasosa do material do catodo.

O estado de equilíbrio termodinâmico no plasma é caracterizado por apresentar distribuições de energia diferentes para elétrons e íons positivos. Os elétrons, por terem massa muito pequena, praticamente não trocam energia com átomos ou íons, a menos que tenham um excesso em relação ao potencial de ionização, quando então podem realizar colisões inelásticas ionizantes. Os íons, por outro lado, trocam energia incessantemente com os átomos neutros do gás por meio de colisões elásticas. Devido a isso, os elétrons assumem uma distribuição de equilíbrio com energia média muito superior à dos íons positivos, cuja distribuição de energia mantém-se aproximadamente igual à dos átomos neutros. Consequentemente, a densidade de corrente eletrônica, em qualquer direção, é superior à densidade de corrente iônica, e as superfícies em contato com a descarga adquirem polarização negativa com relação ao plasma, pelo acúmulo de elétrons, no caso de superfícies isoladas ou, por promoverem uma diminuição na densidade eletrônica do gás, em se tratando de superfícies condutoras aterradas. Este último é o caso do anodo, em relação ao qual o plasma mantém um potencial positivo denominado potencial de plasma, indicado na figura 2.1 por  $V_p$ . Longe das superfícies o plasma se comporta como um volume equipotencial, desde que qualquer desvio da neutralidade é rapidamente compensado pelo movimento dos elétrons com alta mobilidade (10).

O mecanismo de ionização por colisões no gás é mantido quase que inteiramente pelos elétrons, principalmente pelos elétrons que são emitidos pelo catodo devido ao bombardeamento iônico, e que são denominados de elétrons secundários. Esses elétrons, ao serem acelerados pela diferença de potencial favorável entre a superfície do catodo e o plasma, formam um fluxo ionizante de alta energia que mantém o estado de carga do plasma.

Em geral o plasma apresenta luminescência visível proveniente do decaimento radiativo dos átomos excitados pelo impacto eletrônico. Visualmente é possível distinguir-se, ao longo da descarga, diversas regiões com intensidades diferentes de emissão devido às variações na densidade e energia dos elétrons. Entretanto, em plasmas para deposição, onde se usam distâncias relativamente pequenas entre anodo e catodo, existem apenas três regiões distintas quanto à intensidade de emissão luminosa: as regiões adjacentes às superfícies de catodo e anodo, denominadas regiões escuras ("dark spaces"), que apresentam baixa intensidade de emissão devido à pequena concentração de elétrons, e a região equipotencial ("glow") de alta concentração eletrônica e, portanto, com alta intensidade de emissão.

## B) A DESCARGA DE RF

A descrição precedente do processo de geração e manutenção de um plasma com excitação por fonte de corrente contínua é válida quando as superfícies dos eletrodos são condutoras. Entretanto, quando se usam dielétricos como fontes do material a ser pulverizado, torna-se necessário excitar o plasma com tensões alternadas, pois, sob campos constantes, as superfícies isolantes impedem o estabelecimento de correntes elétricas para a transferência de energia, ou em outras

palavras, do fluxo ionizante necessário para a manutenção da descarga.

Ainda que seja possível produzir uma descarga com fonte de tensão alternada de baixa frequência através de eletrodos isolantes, isso em geral não é feito, porque o carregamento das superfícies com as cargas atraídas do plasma pelo campo elétrico, obstrui a descarga em tempos muito curtos comparados ao semi-período da tensão de excitação, fazendo com que o sistema fique inoperante durante a maior parte do tempo. A experimentação demonstrou que frequências superiores à 100 KHz são exigidas a fim de se obter uma descarga contínua com eletrodos isolantes [10].

A eficiência de ionização do gás por fontes alternadas é superior à excitação "dc" e tende a aumentar em frequências crescentes. Isto se deve ao fato de que, sob campos alternados, os elétrons podem ganhar muita energia em excesso ao potencial de ionização com movimentos de pequena amplitude [10]. A frequência de excitação geralmente usada em sistemas comerciais é 13.56 MHz, por ser esta uma faixa reservada para aplicações industriais, de forma a não interferir com os sistemas de comunicações.

A figura 2.2 mostra as formas de onda da tensão de catodo ( $V_c$ ) e de plasma ( $V_p$ ) em um sistema com excitação RF. Conforme discutido anteriormente, as superfícies em contato com o plasma assumem polarização negativa em relação à região equipotencial, devido ao bombardeamento com fluxos distintos de elétrons e íons positivos, de modo que a tensão  $V_p$  é a mais positiva no ambiente da descarga. Devido ao acúmulo de elétrons na superfície do catodo, este é polarizado com uma tensão "dc" negativa (em relação ao eletrodo de terra), comumente denominada tensão de auto-polarização do catodo. Ambas as tensões, de catodo e de plasma, dependem da tensão externa aplicada e

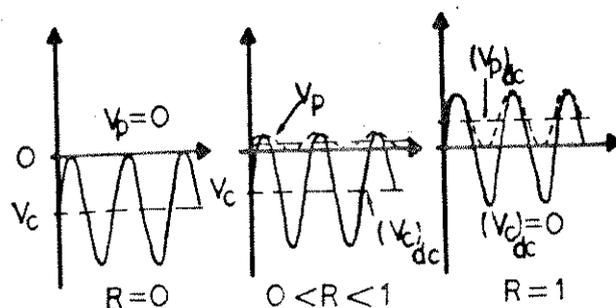


Figura 2.2 - Formas de onda da tensão de catodo ( $V_c$ ) e de plasma ( $V_p$ ) em um sistema com excitação RF.  $R$  é a razão entre a área do catodo e a área total das superfícies aterradas em contato com a descarga. (ref.2)

da relação entre as áreas do catodo e das superfícies aterradas em contato com o plasma. Um modelo simples proposto por Koenig e Maissel (1970) <sup>[10]</sup> sugere que a razão entre as tensões ("dc" ou médias) nas regiões escuras próximas ao catodo [ $(V_p)_{dc} - (V_c)_{dc}$ ] e ao anodo [ $(V_p)_{dc}$ ] é igual a quarta potência da razão inversa das áreas desses eletrodos. A experimentação, contudo, mostrou uma dependência mais próxima com a potência unitária da razão entre as áreas, ou seja <sup>[10]</sup>.

$$\frac{(V_p)_{dc} - (V_c)_{dc}}{(V_p)_{dc}} \approx \frac{\text{área do anodo}}{\text{área do catodo}} \quad (2.1)$$

A energia com que os íons do plasma atingem a superfície do catodo, após atravessarem a região escura adjacente, depende da diferença de potencial  $V_p - V_c$  e dos processos de espalhamento que podem ocorrer nesta região. O processo dominante de espalhamento foi demonstrado ser a colisão com troca simétrica de carga, representada pela reação <sup>[10]</sup>:



Usando esse fato mais a hipótese de que o novo íon formado parte do repouso e é acelerado pelo campo elétrico na região escura de cátodo, Davis e Vandenslice (1963) <sup>(10)</sup> obtiveram a distribuição teórica das energias dos íons que alcançam o cátodo em uma descarga "dc", com excelente concordância para os resultados experimentais, conforme é mostrado na figura 2.3. Tais resultados foram obtidos em um sistema de "sputtering" especialmente projetado para esse fim, no qual uma parte dos íons incidentes no cátodo foi coletada através de um orifício em seu centro e o feixe iônico assim obtido foi analisado em energia <sup>(10)</sup>.

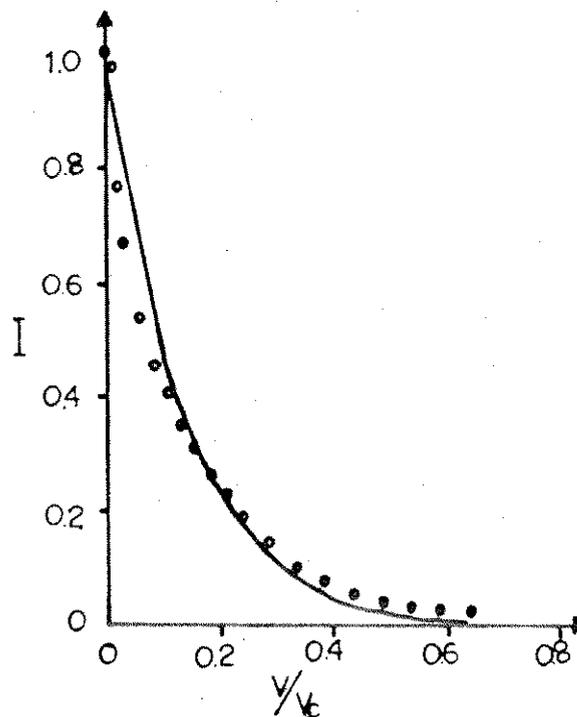


Figura 2.3 - Distribuição de energias para os íons  $Ar^+$  em uma descarga "dc".  $I$  é o número normalizado  $N/N_0$  de íons por intervalo unitário de energia normalizada  $V/V_c$ .  $N_0$  é o número total de íons analisados. (ref.10)

$V_c = 600$  V,  $P_{Ar} = 60$  mTorr

(—) distribuição teórica

(•••) pontos experimentais

Numa descarga RF, contudo, a diferença de potencial  $V_p - V_c$  não é constante, mas varia no tempo com a mesma frequência da tensão de excitação (tipicamente 13.56 MHz). Sujeitos a um campo elétrico que varia rapidamente no tempo, os íons que atravessam a região escura de catodo sofrem um espalhamento nas suas energias dependendo de suas massas. Íons de pequena massa respondem ao valor instantâneo da diferença de potencial  $V_p - V_c$ , apresentando por isso um espectro largo de energias. Íons pesados têm baixa mobilidade e não conseguem atravessar a região escura de catodo e não são em tempos longos comparados com o período da tensão, de modo que, percebendo muitas oscilações do campo elétrico ao longo de suas trajetórias, os íons respondem ao valor médio da diferença  $V_p - V_c$ , e consequentemente apresentam um espectro estreito de energias.

### C) INTERAÇÃO PLASMA - ALVO

Em sistemas de deposição por plasma, a superfície do catodo deve ser formada do material a ser depositado. Isto é obtido fixando-se por algum meio, uma placa do material desejado sobre um eletrodo metálico, constituindo este conjunto o catodo. A esta placa dá-se o nome de alvo e é de sua superfície que serão emitidas espécies atômicas e moleculares como resultado do bombardeamento pelos íons do plasma. Em um processo posterior, uma fração desse material emitido pode se condensar sobre o substrato, formando o filme desejado.

Mas, além da emissão de átomos do alvo, muitos outros fenômenos podem ocorrer em consequência da interação com o plasma, alguns dos quais são representados na figura 2.4. Os íons do plasma incidentes sobre o alvo podem ser refletidos na superfície e serem neutralizados por elétrons secundários ou elétrons Auger (1). Os íons de maior

energia podem ser implantados na rede atômica do alvo (3). Pode ocorrer a emissão de elétrons secundários, o que tem consequências sobre o crescimento do filme (2). O bombardeamento pode causar danos na superfície, gerando deslocamentos e quebra de ligações (4). Outro efeito importante é o aquecimento do alvo. Estima-se que menos do que 1% da potência incidente é transferida para os átomos ejetados e, portanto, a maior parte desta energia é transformada em calor, sendo necessário, em geral, dispor de um sistema eficiente de refrigeração do catodo.

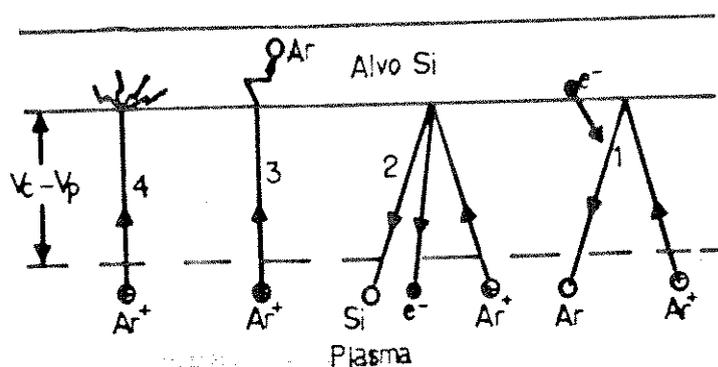


Figura 2.4 - Efeitos do bombardeamento iônico no alvo. (ref. 2)

- 1- íon de argônio refletido e neutralizado
- 2- emissão de átomos e elétrons do alvo
- 3- implantação do íon na rede do alvo
- 4- danos superficiais e aquecimento

A eficiência do processo de pulverização é caracterizada pelo número de átomos ejetados da superfície para cada íon incidente. A eficiência é uma função da energia do íon, apresentando um limiar devido a energia de ligação dos átomos na rede do alvo, seguido de um crescimento rápido em energias moderadas e finalmente mostrando uma tendência à saturação e mesmo ao decréscimo em energias muito altas, na medida em que a implantação iônica se torna dominante.

Quando se usam gases reativos adicionados ao gás inerte na composição da atmosfera da descarga, espécies excitadas do gás podem

reagir com o material do alvo e formar dois tipos de produtos: compostos estáveis na fase sólida, os quais são incorporados à superfície do alvo, e compostos voláteis, que são adicionados à fase gasosa do ambiente enquanto a superfície é corroida. Os primeiros interferem principalmente na taxa de remoção de material da superfície, já que, em geral, tais compostos têm eficiência de pulverização bem diferente da correspondente ao material puro. Os compostos voláteis podem participar do crescimento do filme através da redução, pelo plasma, em compostos menos estáveis, com posterior condensação sobre o substrato.

#### D) INTERAÇÃO PLASMA - SUBSTRATO

Um grande número de fenômenos pode ocorrer na superfície do filme durante seu crescimento, em consequência de sua interação com o plasma. Tais fenômenos têm, em geral, profundos efeitos sobre as propriedades do material depositado, por isso, a identificação e a compreensão dos mecanismos envolvidos assumem vital importância no controle das propriedades finais do filme. A figura 2.5 apresenta esquematicamente os principais mecanismos decorrentes da interação entre o plasma e o substrato e uma descrição sucinta dos seus efeitos é feita a seguir.

#### BOMBARDEAMENTO DA SUPERFÍCIE

A forma dominante de interação com o substrato é o bombardeamento da superfície com partículas neutras ou ionizadas, provenientes do plasma ou do alvo localizado a pouca distância. Partículas emitidas pelo alvo podem alcançar o substrato e transferir parte de sua energia e quantidade de movimento aos átomos

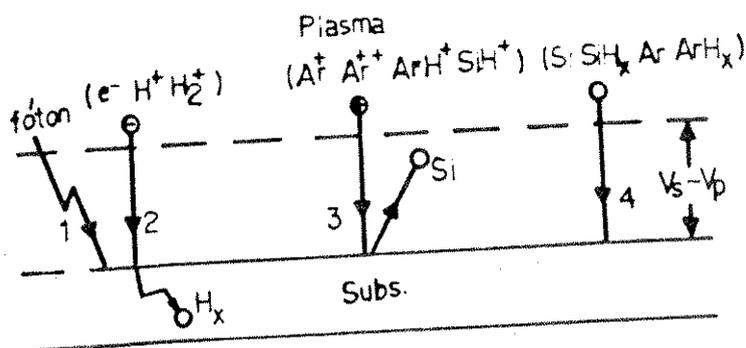


Figura 2.5 - Mecanismos da Interação plasma - substrato. (ref. 2)

- 1- incidência de fótons (UV e raio X)
- 2- bombardeamento por elétrons e íons leves; implantação de hidrogênio no filme
- 3- bombardeamento por íons pesados e radicais ionizados; possível reemissão de material do filme
- 4- bombardeamento por espécies neutras

superficiais. Nesse processo estima-se que os elétrons secundários tenham maior influência do que os átomos ou íons porque, sendo acelerados pelo campo elétrico na região escura de cátodo, podem atingir a superfície do substrato com energias muito elevadas, já que não são eficientemente termalizados no gás. Os átomos emitidos pelo alvo e os íons refletidos na sua superfície perdem energia facilmente através de colisões no gás, de modo que suas energias, em média, são muito menores que as energias dos elétrons. As espécies provenientes do plasma, por sua vez, bombardeiam o substrato com energias que dependem das condições de equilíbrio termodinâmico na descarga. Além disso, as partículas carregadas, ao atravessarem a região escura de ânodo, estão sujeitas à variação temporal do potencial de plasma (com a frequência de RF), o que provoca um espalhamento nas suas energias dependendo de suas massas.

Desde que a intensidade da interação com a rede atômica do filme em crescimento sobre o substrato depende das energias da

partículas incidentes, espera-se que os parâmetros da descarga que determinam a distribuição dessas energias tenham influência sobre as propriedades do material. Em especial, a morfologia do filme é muito sensível à variações na pressão total, devido à sua influência nos potenciais das camadas escuras de anodo e catodo e no livre caminho médio entre colisões no gás. Baixas pressões totais favorecem o bombardeamento com partículas de alta energia porque os potenciais nas regiões escuras de catodo e anodo são elevados e o livre caminho médio no gás é grande, havendo baixa eficiência na termalização das partículas vindas do alvo. Na medida em que a pressão total aumenta, os potenciais nas regiões escuras e o livre caminho médio no gás diminuem, predominando o bombardeamento com íons e átomos em equilíbrio térmico no gás.

#### REAÇÕES NA FASE SÓLIDA

A incorporação do hidrogênio bem como de impurezas, presentes na atmosfera de deposição, dentro da rede de Si-a ocorre principalmente pelo mecanismo de reações na superfície do filme durante o seu crescimento, envolvendo o Si e os átomos, moléculas e radicais, neutros ou ionizados, do hidrogênio e das impurezas (por exemplo O, N, H<sub>2</sub>O, compostos de carbono, etc.). As ligações que se formam a partir dessas reações, em geral, apresentam propriedades muito distintas do Si-a puro. O hidrogênio no Si-a, conforme já foi discutido, contribui para a melhoria da qualidade do material, enquanto que as impurezas, em geral, são indesejáveis. A velocidade com que essas reações ocorrem bem como a natureza dos compostos resultantes dependem de certos parâmetros do processo, como a pressão dos gases reativos e a temperatura do substrato. Um efeito secundário das reações

superficiais é a corrosão do filme por algum gás presente no ambiente, com a formação de compostos voláteis incorporados à atmosfera da câmara durante o processo.

#### E) "MAGNETRON SPUTTERING"

"Magnetron sputtering" é a designação do sistema de "sputtering" no qual se usam campos magnéticos para aumentar a eficiência na ionização de átomos do gás por elétrons secundários emitidos do catodo. Tais campos magnéticos, em geral, são obtidos de ímãs permanentes colocados atrás do catodo, de modo a produzir campos orientados perpendicularmente à sua superfície. Os elétrons secundários emitidos pelo catodo são acelerados em direção ao plasma pelo campo elétrico existente na região escura adjacente, mas, devido à influência do campo magnético, seguem trajetórias mais longas, na forma de espirais, o que aumenta a probabilidade de realizarem colisões ionizantes com os átomos do gás. A principal consequência desse processo é a obtenção de maiores densidades de plasma em relação aos sistemas convencionais, nas mesmas condições de deposição. Por isso, em "magnetron sputtering" é típico se usar tensões de polarização do catodo da ordem da metade do valor usado em "DC" ou "RF sputtering" e, mesmo assim, se obter taxas de deposição consideravelmente maiores. Em "RF sputtering", em geral, se trabalha com taxas de deposição de Si-a no intervalo de alguns décimos de A/s até cerca de 5 A/s, dependendo das condições de deposição<sup>[11, 12, 17]</sup>, enquanto que os valores correspondentes em "magnetron sputtering" podem ser 4 vezes maiores<sup>[9, 16]</sup>.

Outra consequência importante do aumento no número de colisões que os elétrons secundários realizam com os átomos do gás é a redução

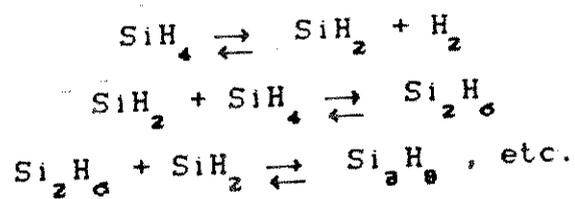
da intensidade do bombardeamento eletrônico sobre o filme em crescimento, o que tem profundos efeitos sobre as propriedades do material depositado.

## 2.2 - DEPOSIÇÃO DE Si:H-a A PARTIR DA SILANA

A técnica de deposição de filmes de Si:H-a a partir da decomposição de compostos gasosos de silício, principalmente o gás silana ( $\text{SiH}_4$ ), é designada genericamente por CVD ("Chemical Vapour Deposition") e pode ser realizada por três métodos principais: CVD térmico, CVD assistido por plasma e foto-CVD. Desses métodos, o segundo tem sido o mais pesquisado e utilizado, sendo amplamente aceito como o processo que fornece o material de melhor qualidade para aplicações em dispositivos. A seguir resumimos as principais características desses processos.

### A) CVD térmico

A figura 2.6 mostra um desenho esquemático de um reator para deposição de Si:H-a por CVD térmico. Nesse processo, reações na fase gasosa são estimuladas pela agitação térmica produzida em temperaturas relativamente elevadas. Acredita-se que a sequência principal de reações envolvendo o gás silana na deposição de Si:H-a por CVD é a seguinte<sup>(13)</sup>:



Essa cadeia de reações pode levar à formação de polímeros sólidos nas superfícies internas do sistema de deposição, num processo denominado nucleação homogênea. A fim de se evitar isso, é usual se

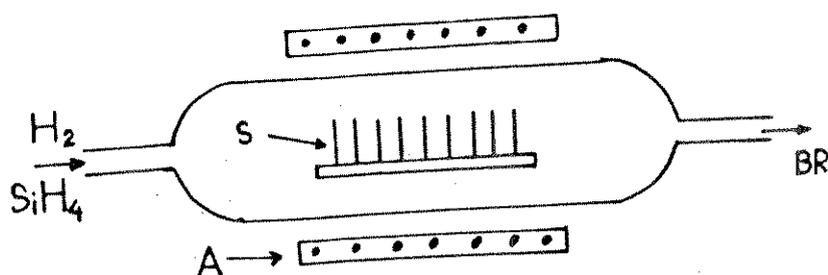


figura 2.6 - Desenho esquemático de um reator de CVD térmico para deposição de Si:H-a. (ref.12)  
(A)aquecedor (S)substratos (BR)bomba rotativa

trabalhar com baixas pressões totais ("Low Pressure CVD" - LPCVD) ou diluir-se o gás silana em outro gás, no caso de deposição em pressão atmosférica. Os gases diluentes frequentemente usados são o hidrogênio, o nitrogênio e o argônio<sup>(12)</sup>.

O mecanismo de deposição do Si:H-a a partir da decomposição do gás  $\text{SiH}_4$  ainda não é perfeitamente compreendido. Entretanto, supõe-se que a deposição ocorra principalmente a partir da decomposição dos radicais  $\text{SiH}_2$  na superfície do substrato, com a liberação do hidrogênio excedente principalmente na forma de  $\text{H}_2$ <sup>(13)</sup>.

Tipicamente são usadas temperaturas de deposição na faixa de 350 a 600 °C. Temperaturas maiores podem provocar a cristalização do filme. A taxa de deposição aumenta com a temperatura mas é, em geral, muito baixa, sendo menor do que 10 Å/min em 600 °C quando se usa o gás silana. Entretanto, pode-se obter taxas de deposição maiores por duse ou três ordens de grandeza com o uso de polietilansa, tais como  $\text{Si}_2\text{H}_6$  e  $\text{Si}_3\text{H}_8$ <sup>(13)</sup>.

B) CVD assistido por plasma (Plasma-CVD ou "Glow Discharge")

No método de deposição de Si:H-a por plasma de silana as reações de decomposição das moléculas  $\text{SiH}_4$  são estimuladas principalmente pelas colisões envolvendo moléculas neutras e elétrons ou íons

presentes no plasma. Essas reações resultam em radicais ativos  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}$ , etc. que podem se depositar nas superfícies internas no ambiente da descarga. Na produção do plasma pode-se usar tanto a excitação DC quanto RF, sendo que no segundo caso o acoplamento do sinal à descarga pode ser indutivo ou capacitivo. A figura 2.7 apresenta duas estruturas esquemáticas de sistemas de deposição de  $\text{Si:H-a}$  por plasma de silana com excitação RF. Nesse processo pode-se usar silana pura ou diluída em  $\text{H}_2$  ou Ar, em pressões totais na faixa de 0.1 a 10 mTorr. A temperatura do substrato durante a deposição é um parâmetro importante para a qualidade do material depositado, sendo geralmente usados valores na faixa entre 200 e 300 °C. A potência elétrica para a manutenção da descarga é baixa, menor do que 10 W em geral [9]. A frequência da excitação RF, como nos sistemas de "sputtering", é de 13,56 MHz.

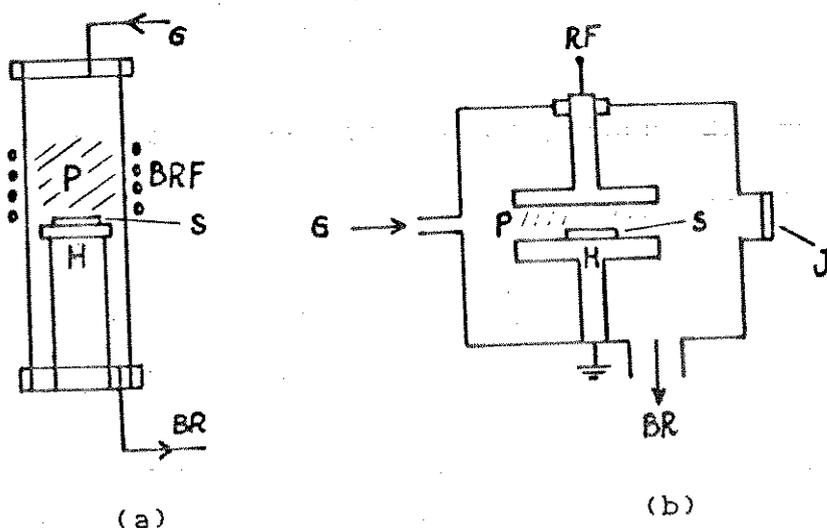


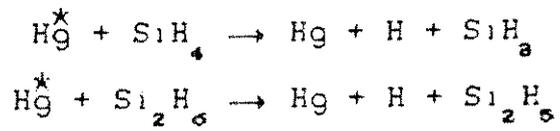
figura 2.7 - Estruturas esquemáticas de dois sistemas de plasma-CVD com excitação RF para deposição de  $\text{Si:H-a}$  com acoplamento (a) indutivo e (b) capacitivo.  
 (S) substratos (P) plasma (G) entrada do gás  $\text{SiH}_4$  (BR) bomba rotativa (BRF) bobina de RF (H) aquecedor (J) janela de quartzo

A experimentação demonstrou que taxas de deposição de cerca de 3 Å/s e baixas potências são exigidas a fim de se obter filmes de

Si:H-a de boa qualidade [13,14]. Contudo, filmes depositados em velocidades cerca de 20 vezes maiores e basicamente com a mesma qualidade podem ser obtidos com o uso de polisilanas ( Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ) [14].

C) Foto-CVD

O método de foto-CVD para deposição de Si:H-a a partir do gás silana e outros compostos de silício tem sido proposto como uma alternativa ao método de plasma-CVD no que diz respeito à qualidade das superfícies e interfaces das camadas depositadas. A esse respeito sabe-se que na deposição por plasma, o bombardeamento por partículas carregadas de alta energia pode provocar danos superficiais no filme, o que pode limitar o desempenho dos dispositivos com ele fabricados [15]. No processo de foto-CVD a reação de decomposição das moléculas básicas dos gases pode ser ativada diretamente através da radiação proveniente de uma lâmpada de mercúrio ou de um laser, ou indiretamente usando-se vapor de mercúrio diluído no gás como catalisador, num processo cuja etapa inicial pode ser descrita pelas equações [15]:



onde Hg\* indica o estado excitado de um átomo de mercúrio devido à irradiação por ultravioleta. A foto-excitação da monosilana ( SiH<sub>4</sub> ) com mercúrio como catalisador, usando os comprimentos de onda 254 nm e 185 nm é altamente seletiva, resultando quase que exclusivamente em radicais SiH<sub>3</sub> [15].

A figura 2.8 apresenta um desenho esquemático de um sistema de deposição de Si:H-a por foto-CVD com mercúrio como catalisador. Nesse

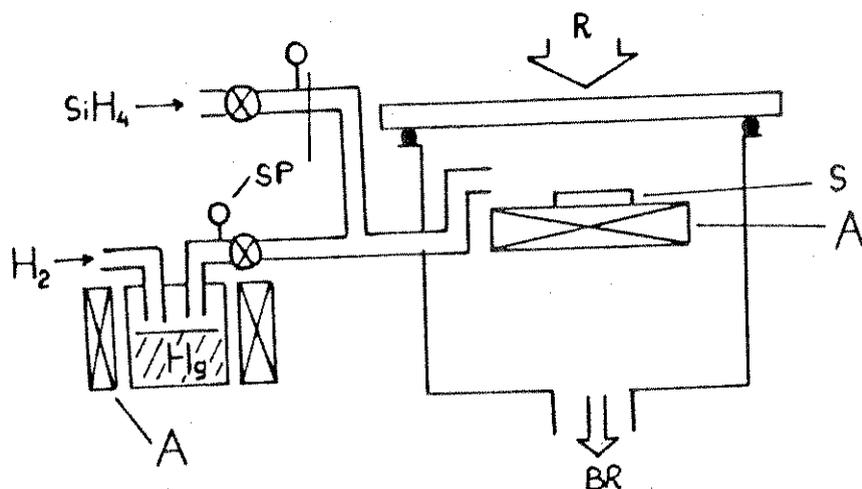


figura 2.8 - Sistema de foto-CVD para deposição de Si:H-a com vapor de mercúrio como catalisador. (A)aquecedor (S)substrato (BR)bomba relativa (SP)sensor de pressão (R)radiação (lamp. Hg ou laser).

processo, observou-se que a taxa de deposição depende da pressão do gás reagente, da intensidade da luz e da concentração de átomos de mercúrio. Otimizando-se esses parâmetros pode-se obter taxas de deposição de cerca de  $17 \text{ \AA/s}^{(15)}$ . No processo direto, por outro lado, pode-se obter taxas de deposição dessa ordem ou maiores dependendo do gás (mono ou polisilanas) e da excitação utilizada. Usando-se um laser excimer ArF (193 nm) para excitar disilana ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) é possível se obter taxas de deposição tão altas quanto  $55 \text{ \AA/s}^{(15)}$ .

### 2.3 - CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE Si:H-a OBTIDOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA ("RF SPUTTERING")

Os primeiros estudos com os filmes de Si-a depositados por pulverização catódica revelaram a existência de grande concentração de defeitos estruturais, induzindo propriedades ópticas e eletrônicas inferiores às dos filmes obtidos pela decomposição de silana. Quando

se propõe que a diferença fundamental era a presença de hidrogênio no material obtido pelo segundo método, passou-se a usar hidrogênio molecular adicionado ao argônio na câmara de deposição, e isso propiciou a obtenção de filmes de Si-a por "sputtering" com características semelhantes ao material proveniente da silana.

A partir desse primeiro progresso houve um impulso considerável nas pesquisas com o Si-a obtido por "sputtering", direcionadas principalmente à caracterização da dependência das propriedades ópticas e eletrônicas dos filmes com as condições de deposição.

A seguir apresentamos alguns resultados publicados sobre as propriedades do Si-a por "sputtering" e os discutimos com base na descrição dos mecanismos do processo feita no início deste capítulo.

#### A) ESTRUTURA

Estudos de microscopia eletrônica em filmes de Si:H-a, obtidos por pulverização catódica, revelaram uma forte dependência da estrutura da rede atômica com a pressão total na câmara<sup>(2,9)</sup>. Um leque bastante amplo de microestruturas é obtido pela variação da pressão por cerca de duas ordens de grandeza, desde  $10^{-2}$  até  $10^{-1}$  Torr. As principais variações estruturais do Si-a são o crescimento colunar e as microlacunas, ambas resultando da coalescência imperfeita dos agregados atômicos na superfície do substrato. Sabe-se que os filmes semicondutores com estrutura colunar têm propriedades eletrônicas pobres não só pela alta concentração de defeitos, mas também pela contaminação pós-deposição na região intercolunar de baixa densidade. O crescimento colunar é favorecido em altas pressões devido à baixa energia das partículas incidentes no substrato. Abaixo de uma pressão limiar, entretanto, essas microestruturas são drasticamente reduzidas,

ocorrendo uma melhoria sensível nas propriedades do filme, conforme se discutirá nos próximos itens.

A despeito da evidente influência do bombardeamento por partículas do plasma sobre a homogeneidade estrutural do material, não se conseguiu distinguir ainda a importância relativa de elétrons e íons positivos nesse mecanismo. Por outro lado, é esperado que outro parâmetro, a temperatura do substrato, também afete a estrutura da rede atômica, devido à influência que exerce na mobilidade superficial dos átomos do filme durante o seu crescimento.

## B) CONTEÚDO DE HIDROGÊNIO

A quantidade de hidrogênio incorporado no filme e as estruturas moleculares predominantes envolvendo Si e H na rede atômica, dependem principalmente de três parâmetros: pressão parcial de hidrogênio, pressão total e temperatura do substrato. A figura 2.6 apresenta a dependência da concentração total de hidrogênio no filme em função da pressão parcial de  $H_2$  na câmara de deposição. Esses resultados, obtidos a partir da análise de absorção no infravermelho (absorção integrada na banda de "stretching"), mostram que aumenta a incorporação de hidrogênio no material até um valor limite da pressão de  $H_2$  em torno de 1 mtorr, a partir do qual a quantidade de hidrogênio incorporado tende a diminuir. Também é apresentada a fração da concentração total de hidrogênio que forma ligações simples Si-H na rede de silício. É interessante notar que a obtenção de uma fase homogênea de monohidretos é favorecida em baixas pressões parciais de  $H_2$ . Por outro lado, a homogeneidade composicional da liga também depende da pressão total e temperatura do substrato, porque esta propriedade está diretamente relacionada à estrutura da rede. Nas

condições de deposição que favorecem o crescimento colunar e a presença de microlacunas no filme, a espectroscopia no infravermelho, revela o predomínio de polihidretos do tipo  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$  ou  $(\text{SiH}_2)_n$ , os quais podem estar localizados preferencialmente nas superfícies internas das microestruturas.

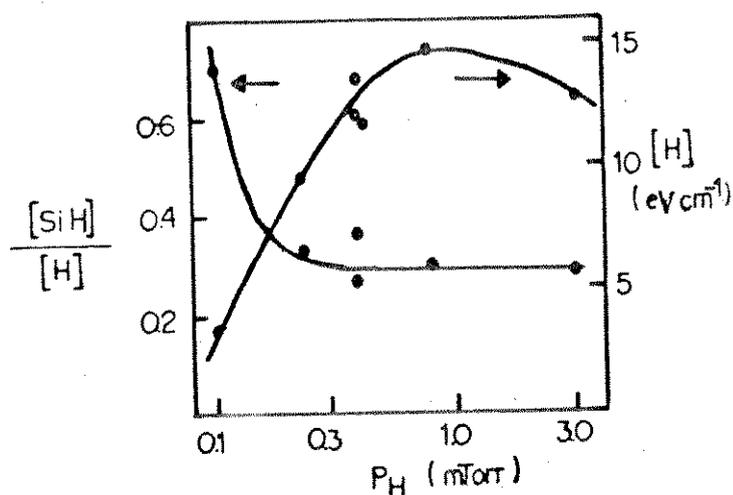


Figura 2.9 - Concentração de hidrogênio no filme (absorção integrada na banda "stretching") e fração de monohidretos como função da pressão de  $\text{H}_2$  na câmara de deposição. (ref. 2)

A concentração atômica do hidrogênio no filme de Si:H-a obtido por "sputtering" pode variar desde valores muito baixos até cerca de 20% com o simples ajuste da pressão parcial de  $\text{H}_2$ <sup>(2)</sup>. Esses valores podem ser comparados com os resultados para os filmes obtidos por plasma-CVD, que estão na faixa de 8 a 15%<sup>(2)</sup>, e por CVD térmico, no intervalo entre 0,3 e 10%<sup>(13)</sup>, em ambos os casos, dependendo da temperatura de deposição.

### C) PROPRIEDADES ÓPTICAS

O comportamento das constantes ópticas índice de refração  $n$  e coeficiente de absorção  $\alpha$  no Si:H-a está intimamente relacionado à

composição e homogeneidade da liga. O deslocamento da borda principal de absorção para energias maiores no caso dos filmes depositados em pressões crescentes de  $H_2$ , conforme é mostrado na figura 2.7, é atribuído à redução na densidade de estados eletrônicos nos prolongamentos das bandas de valência e condução, pela incorporação de hidrogênio nas ligações incompletas da rede atômica. O coeficiente de absorção  $\alpha$  como função da energia do fóton  $h\nu$ , nessa figura, é apresentado no formato que permite determinar o "gap" óptico dos filmes segundo o modelo de bandas parabólicas (equação 1.10).

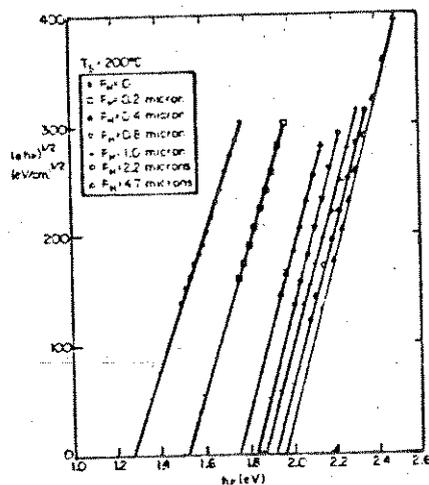


Figura 2.10 - Deslocamento com  $P_{H_2}$  da parte linear do gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  como função de  $h\nu$ . (ref. 12)

Notamos que há uma variação pronunciada do "gap" óptico do material em pressões baixas de hidrogênio e uma tendência à saturação em pressões acima de 1 mTorr, em um valor próximo de 2 eV. Porém, têm-se observado um forte espalhamento nos resultados, pelo qual, filmes com mesmo conteúdo de hidrogênio apresentam "gap" ópticos diferentes, e isso, acredita-se, é devido às diferentes configurações do hidrogênio dentro da rede quando inhomogeneidades estruturais estão presentes [3].

Para filmes obtidos por plasma-CVD, os valores de "gap" óptico determinados pelo mesmo método estão na faixa de 1.65 a 1.80 eV <sup>(19)</sup>, enquanto que no caso do CVD térmico os valores obtidos situam-se entre 1.45 e 1.6 eV <sup>(12)</sup>. O "gap" óptico dos filmes obtidos por "sputtering" apresenta um intervalo maior de variação do que o material proveniente da silana, o que, provavelmente, é um reflexo do fato da concentração total de hidrogênio nos filmes por "sputtering" poder variar em uma faixa mais ampla com o ajuste da pressão parcial de hidrogênio na câmara de deposição.

A dependência do índice de refração do Si:H-a com a pressão de  $H_2$  é ilustrada pelo resultado apresentado na figura 2.8, representando um comportamento típico das ligas de silício que, em geral, apresentam índices de refração menores do que o silício puro. Uma dependência forte do índice de refração com outros parâmetros do processo, como a pressão de argônio e a temperatura do substrato, também é observada no Si:H-a obtido por "sputtering". Nas condições de deposição que favorecem o crescimento de filmes porosos, as constantes ópticas, em

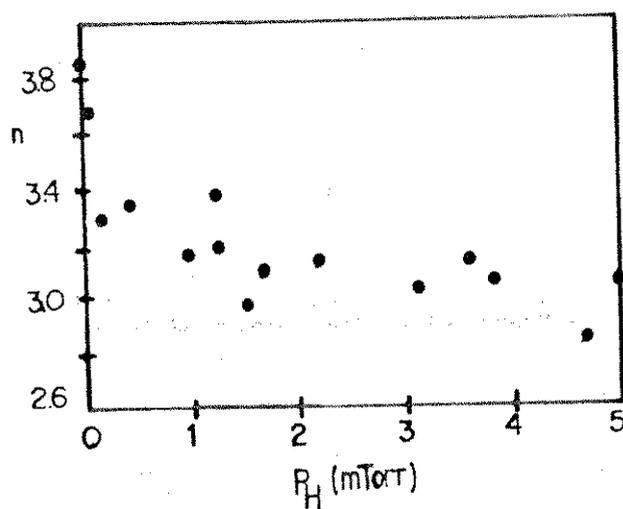


Figura 2.11 - Dependência com  $P_H$  do índice de refração do Si:H-a em  $\hbar\omega = 0.2$  eV.  $T_s = 200^\circ$  C. (ref. 10)

geral, são afetadas pela contaminação pós-deposição <sup>(11)</sup>.

Devido ao menor conteúdo de hidrogênio nos filmes obtidos da silana, estes, em geral, apresentam maiores índices de refração que os filmes por "sputtering". Para CVD térmico os valores típicos estão no intervalo de 3.5 a 3.7, enquanto para plasma-CVD situam-se entre 3.3 e 3.6 <sup>(13)</sup>.

#### D) TRANSPORTE ELÉTRICO

A condutividade elétrica é a propriedade do Si:H-a mais intensamente dependente da quantidade de hidrogênio presente no material e por isso é muito sensível às condições de deposição que interferem no mecanismo de formação da liga. O parâmetro mais importante, nesse caso, é a pressão de  $H_2$ , cuja influência pode ser observada na figura 2.9, que apresenta a condutividade em função da temperatura para amostras depositadas em pressões diferentes. Observa-se que sem hidrogênio na câmara, a condutividade é alta e pouco dependente da temperatura. Entende-se que isto ocorre porque predomina o transporte por tunelamento com baixa energia de ativação nos estados localizados do "gap" de mobilidade. Com a adição de pequenas quantidades de hidrogênio à atmosfera de deposição, consegue-se diminuir a condutividade por várias ordens de grandeza e aumentar consideravelmente a energia de ativação. Esse efeito é atribuído à redução na densidade de estados localizados no "gap" com a incorporação de hidrogênio nos defeitos de coordenação da rede atômica, predominando o transporte através dos estados estendidos com energia de ativação igual à metade do "gap" de mobilidade do material.

Como se pode observar na figura 2.9, a condutividade medida em temperatura de 300 K varia desde aproximadamente  $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$  até

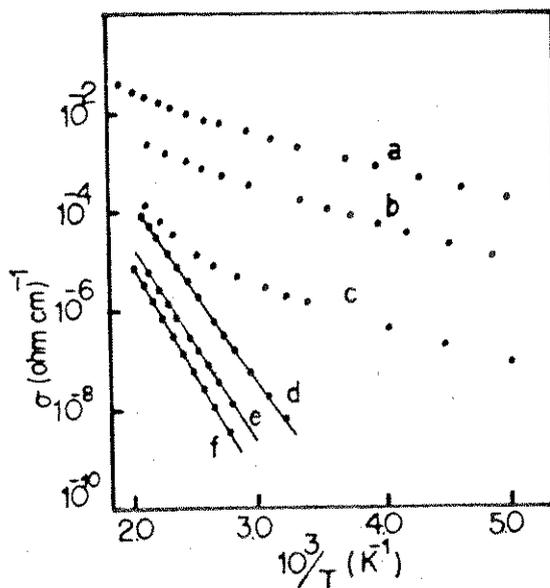


Figura 2.12 - Dependência da condutividade com a temperatura para amostras depositadas em várias pressões diferentes de  $H_2$ . (ref. 2)

$T_s = 200^\circ C$

$P_{H_2}$  (mTorr) / (H) concentração atômica =

(a) 0 / 0 , (b) 0.015 / 1% , (c) 0.05 / 2% ,

(d) 0.15 / 10% , (e) 0.4 / 15% , (f) 1.0 / 20%

valores menores do que  $10^{-9} (\Omega cm)^{-1}$ , enquanto a máxima energia de ativação é cerca de 0.9 eV. A faixa de variação da condutividade nos filmes obtidos da silana é consideravelmente menor, de  $10^{-7}$  a  $10^{-9} (\Omega cm)^{-1}$ , enquanto a energia de ativação situa-se entre 0.6 e 0.8 eV (9,12), dependendo principalmente do conteúdo de hidrogênio no filme.

Nos filmes depositados por "sputtering", além da pressão de  $H_2$ , a temperatura do substrato e a pressão total na câmara também interferem na condutividade do filme, através do controle da homogeneidade estrutural e composicional da liga pelos mecanismos já discutidos anteriormente.

## CONCLUSÃO

Deve estar claro que as propriedades das ligas de silício amorfo hidrogenado obtidas pelo método de pulverização catódica são o resultado de uma combinação bastante complexa de muitas variáveis do processo, algumas das quais são interdependentes. Tal complexidade torna difícil separar os efeitos de cada parâmetro e obter o controle absoluto dos resultados que se pretende alcançar. Entretanto, observou-se desde vários estudos experimentais realizados por diversos autores, que as pressões parciais dos gases hidrogênio e argônio e a temperatura do substrato têm influência predominante nas propriedades finais dos filmes e, via de regra, são esses parâmetros que definem a qualidade do material. Assim, se tais parâmetros forem adequadamente ajustados, os filmes de Si:H-a depositados por "sputtering" podem crescer com homogeneidade estrutural e composicional, resultando em propriedades elétricas e ópticas adequadas às aplicações em dispositivos de filmes finos. A partir da comparação entre algumas propriedades dos filmes obtidos por "sputtering" e por decomposição de silana percebemos que a diferença marcante entre os materiais obtidos por esses processos é a possibilidade de variação em intervalos mais amplos das propriedades dos filmes depositados pelo primeiro método, o que está ligado, em grande parte, ao fato das fontes dos materiais Si e H, no processo de "sputtering", estarem desacopladas, permitindo um controle direto e eficiente da composição da liga pelo ajuste da pressão parcial do gás  $H_2$ .

## CAPÍTULO 3

## PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nosso estudo sobre os filmes de Si:H-a depositados pelo método de pulverização catódica envolveu duas fases distintas: (i) preparação do equipamento de deposição e caracterização do ambiente de crescimento do filme e, (ii) estudo das propriedades de amostras obtidas sob diversas condições distintas de deposição através de medidas elétricas e ópticas. Na primeira etapa desenvolvemos um trabalho de recuperação de um antigo sistema VARIAN para deposição de filmes finos por "RF sputtering" e realizamos algumas medidas no sistema em funcionamento, visando caracterizar o ambiente de crescimento do filme. As principais medidas realizadas envolveram o levantamento da dependência da tensão de auto-polarização do catodo e temperatura do substrato com a pressão de argônio na câmara de deposição e a análise da composição da atmosfera residual na câmara de deposição sob alto vácuo. Na segunda fase do estudo preparamos várias amostras de Si:H-a sobre substratos de vidro e silício cristalino, variando os principais parâmetros do processo, e realizamos medidas de espessura da camada depositada, condutividade e transmissão dos filmes no visível e infravermelho, buscando sempre correlacionar as propriedades do material com as condições de deposição.

Descrevemos a seguir os procedimentos envolvidos neste estudo, inicialmente tratando sucintamente da preparação do equipamento e posteriormente discutindo as técnicas de caracterização do material, incluindo os modelos para análise das medidas ópticas.

### 3.1 - O SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

#### A) CARACTERÍSTICAS DO EQUIPAMENTO

O equipamento onde realizamos nosso estudo é um antigo sistema VARIAN para deposição de filmes finos por "RF sputtering" na frequência de 13.56 MHz e na configuração diodo. A figura 3.1 mostra esquematicamente a estrutura da câmara de deposição e de seus subsistemas auxiliares.

Esse equipamento estava inoperante desde muitos anos no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais do Departamento de Estado Sólido e Ciência dos Materiais do IFGW-UNICAMP. Tendo-o encontrado em condições bastante precárias de conservação, competiu-nos submetê-lo a um trabalho de restauração que envolveu diversas etapas:

- Limpeza de todas as superfícies internas da câmara de deposição, as quais encontravam-se oxidadas e sujas pelo contato prolongado com a atmosfera.

- Usinagem de várias superfícies da câmara, onde se realizam selagens com anéis de elastômeros. Tais superfícies estavam danificadas por manuseio indevido e poderiam provocar vazamentos durante a operação do sistema de bombeamento.

- Desmontagem e limpeza dos componentes do sistema de bombeamento: bomba difusora, bomba mecânica, válvulas e tubulações.

- Manutenção de todo o sistema elétrico do equipamento, incluindo fonte de rádio frequência, circuito de casamento de impedâncias, comando elétrico das válvulas de vácuo e medidores de pressão.

- Projeto e construção de partes do equipamento que já não

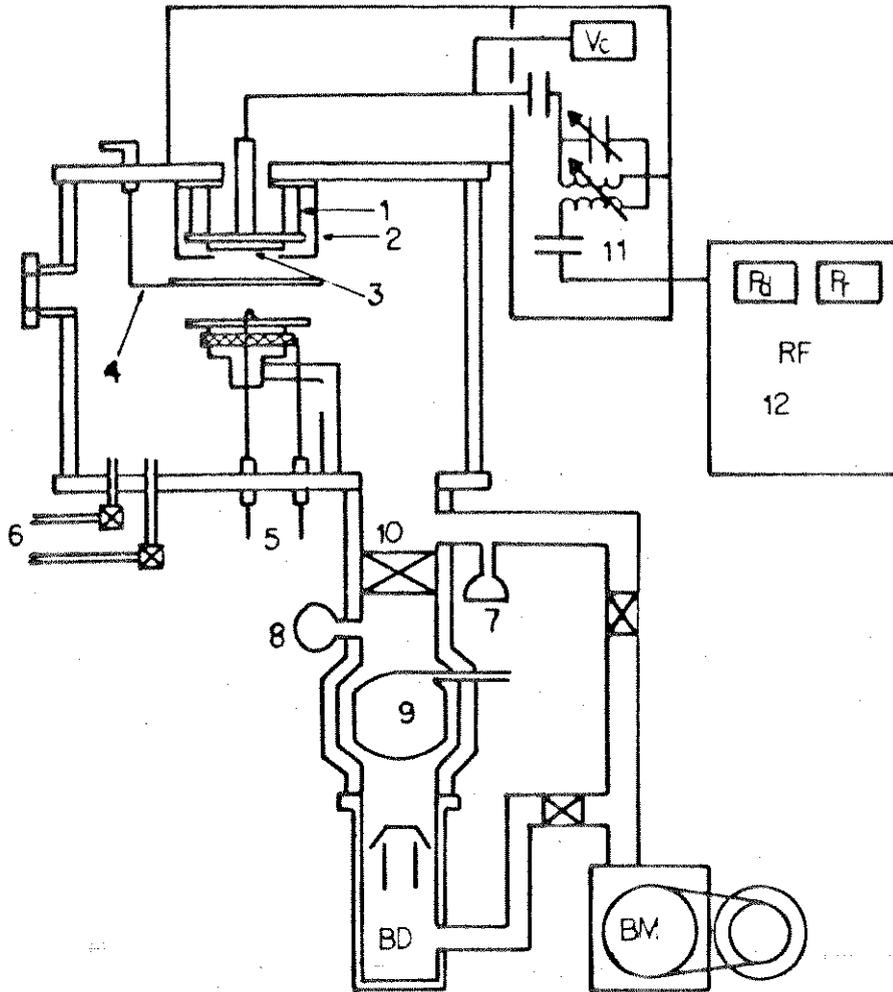


Figura 3.1 - Sistema de deposição de filmes finos "RF Sputtering".

- (1) isolador de cerâmica do catodo
- (2) blindagem do catodo
- (3) alvo de Si
- (4) anteparo ("shutter") com movimentação externa
- (5) terminais para medição e controle da temperatura do substrato
- (6) entradas de Ar e  $H_2$  na câmara
- (7) sensor térmico para vácuo primário
- (8) sensor de ionização com catodo frio para alto vácuo
- (9) armadilha fria de nitrogênio líquido
- (10) válvula de alto vácuo
- (11) circuito de casamento de impedâncias com medidor de tensão de polarização do catodo
- (12) fonte de rádio frequência com medidores de potência direta e refletida.

existiam, estavam danificadas ou foram substituídas visando otimizar o desempenho do sistema, tais como: janela para a câmara, conectores para válvulas de ajuste de fluxo de gases, conectores para os sensores de pressão, suporte de substrato, sistema de medição e controle da temperatura do substrato, etc.

Com esses procedimentos, mais alguns trabalhos complementares de adequação do ambiente do laboratório no que diz respeito às instalações elétrica, hidráulica e pneumática, bem como a obtenção e instalação dos gases  $H_2$  e Ar que são usados no processo, conseguimos colocar o equipamento em operação e, após uma fase inicial de ajustes e testes básicos, alcançamos um bom funcionamento global do conjunto. Passamos então a dispor de um sistema de deposição de filmes finos por "RF sputtering" com as seguintes características estruturais e de operação.

-Sistema de alvo simples constituído por eletrodo de cobre de 8 polegadas refrigerado à água, com isoladores cerâmicos e blindagem das superfícies laterais contra a ação do plasma.

-Suporte do substrato construído em alumínio, permanentemente aterrado. Controle da temperatura de deposição, entre  $-100$  °C e  $250$  °C, com aquecimento por resistência elétrica e medição com termopar tipo K em contato com a superfície livre do substrato.

-Sistema de bombeamento constituído por bomba difusora mais bomba rotativa e armadilha fria de nitrogênio líquido. Pressão última obtível, sob condições adequadas de limpeza, inferior à  $10^{-6}$  Torr. Sensoriamento na região de alto vácuo com sensor de ionização de cátodo frio "Penning" e na região de vácuo primário com sensor térmico "Pirani", ambos da marca Edwards.

-Excitação do plasma com fonte de rádio frequência VARIAN de

13.56 MHz e potência máxima de 2.5 KW, com medidores de potência direta e refletida e circuito de casamento de impedâncias. Sensoriamento da tensão de auto-polarização do catodo com voltímetro "dc" até 5.000 Volts.

Como dispúnhamos apenas de alvos de Si com diâmetros de 4 e 3 polegadas, usamos anéis extensores da blindagem original para cobrir a área não utilizável do eletrodo, evitando sua exposição ao plasma e consequente corrosão por "sputtering", o que levaria a contaminação do filme. O alvo foi fixado ao eletrodo por meio de cola de baixa pressão de vapor.

A composição da atmosfera de deposição para cada amostra foi ajustada variando-se o fluxo de entrada dos dois gases na câmara, argônio e hidrogênio, através de válvulas agulha (LV5 Edwards), com o seguinte procedimento: inicialmente introduzíamos o hidrogênio na câmara, lendo sua pressão parcial no medidor "Penning". Após o que adicionávamos o argônio até a pressão total desejada que era lida no medidor "Pirani". Contudo, percebemos mais tarde que, com pressões de  $H_2$  maiores do que  $10^{-4}$  Torr, cometia-se um erro considerável ao ler a pressão total com o sensor térmico, devido à grande diferença de sensibilidade do sensor para os dois gases no ambiente. Apesar de ter comprometido em parte o ajuste das condições de deposição de algumas amostras, essa dificuldade foi superada na análise dos resultados, quando usamos a tensão de polarização do alvo para avaliar as variações da pressão total, já que essas grandezas estão correlacionadas.

O equipamento possui ainda um mecanismo para movimentação de um anteparo ("shutter") entre catodo e anodo, com comando externo à câmara. Esse sistema permite estabelecer a descarga entre o catodo e o

anteparo para se realizar a limpeza prévia da superfície do alvo, sem contaminação do substrato, antes de iniciar a deposição.

## B) MEDIDAS REALIZADAS NO SISTEMA

As medidas que realizamos no sistema tiveram por finalidade caracterizar o ambiente de crescimento do filme. A análise da composição da atmosfera residual na câmara de deposição nos informa sobre a presença de contaminantes na fase gasosa, os quais podem ser incorporados no filme que está sendo depositado. Fizemos essa análise por espectrometria de massas em três situações diferentes de operação do sistema: sob alto vácuo com e sem nitrogênio líquido na armadilha fria, e com aquecimento do suporte do substrato até 200 °C. Utilizamos um espectrômetro do tipo quadrupolo, modelo EQ 80F Edwards, com resolução melhor do que 10% dentro da faixa de análise desde 1 a 80 unidades de massa atômica. O sensor do aparelho foi acoplado diretamente à câmara através da janela.

Outras duas grandezas observadas no sistema estão relacionadas com a interação do plasma com as superfícies internas da câmara. Devido ao bombardeamento por elétrons e íons positivos, as superfícies se aquecem e adquirem polarização negativa com relação ao plasma. A temperatura da superfície e a tensão de polarização resultante dependem das energias das partículas e das intensidades dos fluxos incidentes. Visando obter elementos para avaliar a magnitude desse bombardeamento sobre o filme, medimos a tensão de auto-polarização do catodo e a temperatura do substrato em várias pressões de argônio na câmara, para os dois diâmetros de alvo utilizados, de 3 e 4 polegadas. A diferença fundamental entre os dois casos está na área do catodo em contato com o plasma, já que ela interfere nas distribuições de potencial sobre as regiões escuras de catodo e anodo. A tensão de

auto-polarização do catodo foi medida com o voltímetro "DC" do equipamento. A pressão de argônio foi medida com o sensor de ionização de catodo frio "Penning" até o limite de  $10^{-3}$  torr e com o medidor térmico "Pirani" acima desse valor. A temperatura do substrato foi medida com um termopar tipo K em contato com sua superfície livre (figura 3.1). A faixa de pressão de argônio analisada foi de 0.6 a 30 mTorr.

### 3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE Si:H-a

#### A) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os materiais que usamos na obtenção das amostras tinham as seguintes especificações.

-Alvos de silício cristalino grau eletrônico, nominalmente intrínsecos, em dois tamanhos: 4 e 3 polegadas de diâmetro com 1 e 2 mm de espessura respectivamente.

-Substratos de vidro sódio-cálcico com espessura de 1mm e diversas áreas. Substratos de silício cristalino grau eletrônico, resistividade  $10 \Omega \text{ cm}$ , com 1 polegada de diâmetro e uma das faces polida. Espessura aproximada  $250 \mu\text{m}$ .

-Gases Ar e  $\text{H}_2$  ultra puros (99,999%)

Todos os substratos foram submetidos a um processo de limpeza para remoção de contaminação superficial. O procedimento usado indistintamente para o vidro e silício, consistiu nas seguintes etapas:

-Lavagem com água deionizada e detergente;

-Banho em etanol sob ultra som;

-Banho em acetona sob ultra som;

-Banho em tricloroetileno sob ultra som:

-Banho em água deionizada e secagem com jato de  $N_2$ .

Cada etapa de deposição sob condições controladas foi precedida por um período de bombeamento para limpeza da câmara, até a pressão do sistema atingir  $10^{-6}$  Torr. Antes de iniciar a deposição, realizávamos a limpeza da superfície do alvo com uma descarga de Ar entre catodo e anteparo na pressão de 15 mTorr durante cerca de 10 minutos. O tempo de deposição variava entre 2 e 3 horas para a maioria das amostras. A potência aplicada ao plasma era nominalmente a diferença entre a potência direta e a refletida. Essa última devendo sempre ser minimizada pelo ajuste dos controles do circuito de casamento de impedâncias. As perdas nos elementos de circuito não foram consideradas.

#### B) MEDIDA DE ESPESSURA

A espessura da camada de Si-a sobre vidro foi determinada por dois métodos diferentes. Um dos métodos é a medida, em um microscópio interferométrico, da altura de um degrau gravado no filme. O degrau foi obtido usando-se lâminas de vidro muito delgadas como máscaras para bloquear a deposição de átomos de Si sobre certa região do substrato. A figura 3.2 mostra a montagem da máscara no substrato e o degrau resultante no filme. A taxa de deposição em vários pontos do substrato foi obtida dividindo-se a espessura medida pelo tempo de deposição. Usamos um microscópio interferométrico VARIAN de comprimento de onda 5880 angstroms e resolução de 30 angstroms. Como esse instrumento permite a observação somente de superfícies altamente refletoras, em cada amostra depositamos uma camada fina de alumínio (~200 Å) por evaporação térmica.

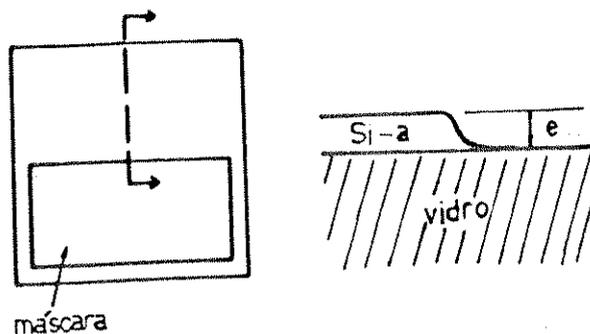


Figura 2.2 - Obtenção de um degrau no filme de Si-a com mascaramento do substrato durante a deposição.

Um método alternativo que usamos em certas amostras, baseia-se na análise das franjas de interferência espectral na transmitância do conjunto filme-substrato, na região do infravermelho onde ambos, vidro e Si-a, são transparentes. O procedimento envolvido nesse método será discutido posteriormente, no item (D) deste capítulo.

Observamos que o primeiro método tende a subestimar a espessura, devido principalmente à baixa resolução do degrau obtido com máscara. A diferença nas espessuras determinadas pelos dois métodos em amostras depositadas em condições idênticas, em alguns casos, chegou a 60% da medida com microscópio. Nas análises onde foi exigido o conhecimento da espessura do filme, usamos sempre os valores obtidos pelo segundo método.

### C) MEDIDA DE CONDUTIVIDADE

Na determinação da condutividade de nossas amostras de Si:H-a, por se tratar de material altamente resistivo, optamos por uma medida com duas pontas através de uma estrutura que minimiza a resistência total entre os terminais. Essa estrutura é mostrada na figura 3.3, sendo que as dimensões L e d valem 10mm e 1mm respectivamente. A

espessura da camada de Si:H-a variou de amostra para amostra dependendo das condições de deposição. Observamos um comportamento linear da característica tensão-corrente desses resistores, demonstrando que o contato Si-a/Al é ôhmico. A resistência entre contatos foi medida com um eletrômetro programável Keithley - 617. A condutividade do filme foi então deduzida do valor da resistência e das dimensões especificadas na figura 3.3. Efetuamos as medições em várias temperaturas diferentes desde  $-50^{\circ}\text{C}$  até  $200^{\circ}\text{C}$  em uma câmara climatizada com umidade relativa do ar controlada em 0.1%.

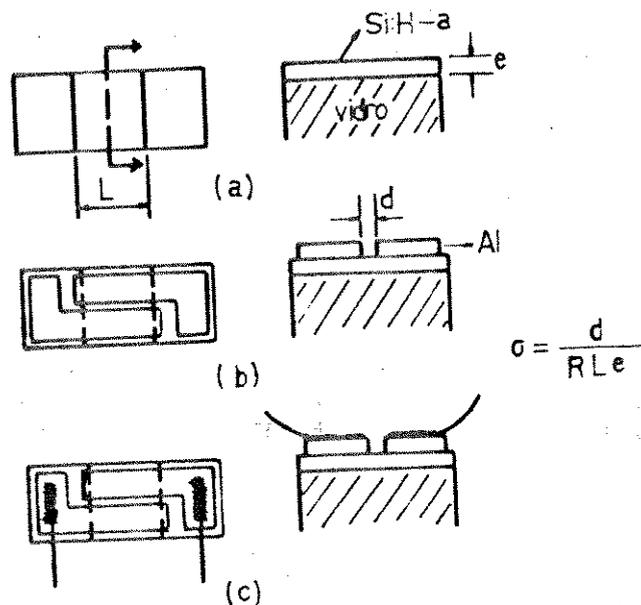


Figura 3.3 - Estrutura do resistor de filme de Si:H-a usado na medida de condutividade.  
 (a) Camada de Si:H - a depositada por "Sputtering"  
 (b) Eletrodos de alumínio depositado por evaporação térmica  
 (c) Fixação de terminais metálicos com cola condutora

#### D) DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES ÓPTICAS

As constantes ópticas tais como o índice de refração, o coeficiente de absorção e o "gap" óptico dos filmes de Si:H-a foram determinadas pela análise dos espectros de transmissão na região do

visível e infravermelho próximo, de amostras depositadas sobre vidro. Para discussão da técnica de análise apresentamos na figura 3.4 um espectro de transmissão típico na região de 0.4 a 2.5  $\mu\text{m}$  de um filme de Si:H-a com cerca de 1  $\mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre vidro.

Esse espectro pode ser dividido em duas regiões principais, indicadas na figura por I e II: região I de absorção fraca ou transparente e região II de absorção forte. Na primeira, a absorção pelo filme é desprezível e a transmitância do conjunto filme-substrato depende apenas dos coeficientes de transmissão e reflexão em cada uma das suas interfaces. O padrão de franjas espectrais que se observa resulta das múltiplas reflexões coerentes da luz dentro do filme. Na região II a transmitância é dominada pela absorção no filme e é

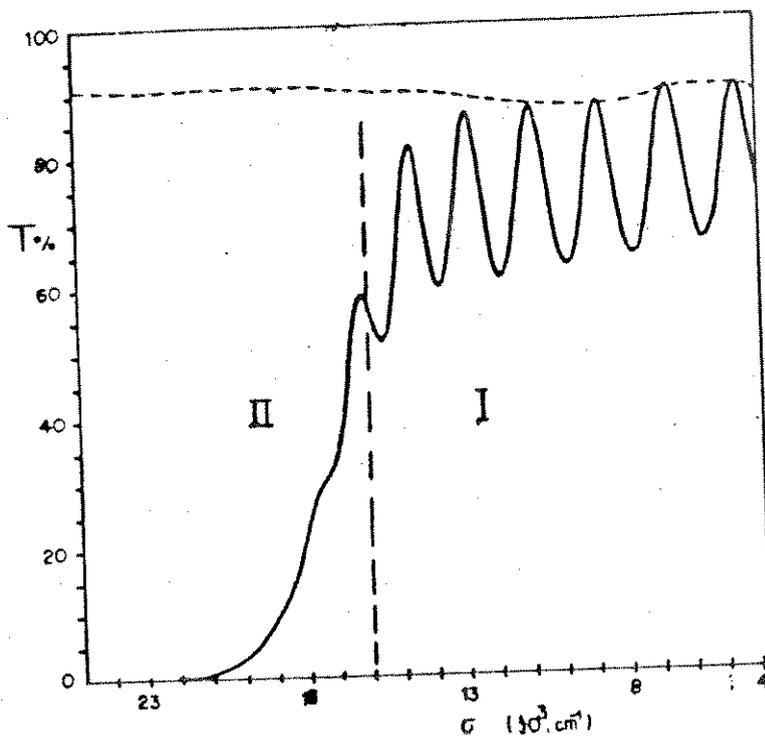


Figura 3.4 - Espectro de transmissão de um filme de Si:H-a sobre vidro na região da borda principal de absorção. As regiões transparente e de forte absorção são indicadas respectivamente por I e II. O tracejado corresponde à transmitância do substrato.

esperado haver forte dispersão do índice de refração devido à presença da borda principal de absorção do material.

O modelo que usamos na análise desses espectros considera a ocorrência de reflexões coerentes dentro do filme e reflexões incoerentes dentro do substrato. Nestas condições, a transmitância do conjunto filme-substrato tem a seguinte expressão geral<sup>[11]</sup>:

$$T = \frac{A \exp(-\alpha e)}{B + 2 [C \cos(2\beta e) + D \sin(2\beta e)] \exp(-\alpha e) + E \exp(-2\alpha e)} \quad (3.1)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $\beta$  é o fator de fase e "e" é a espessura do filme. Os coeficientes A, B, C, D e E dependem do índice de refração do filme e do substrato bem como de  $\alpha$ . A figura 3.5 identifica sobre o conjunto filme-substrato, os parâmetros envolvidos na equação 3.1.

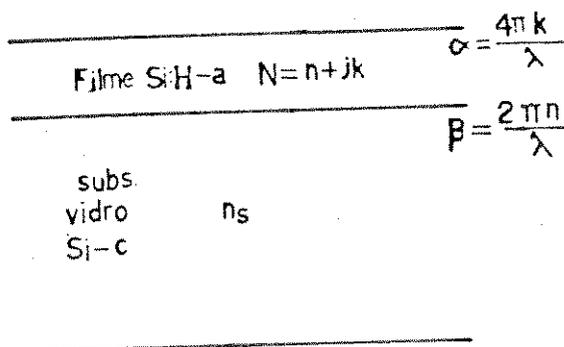


Figura 3.5 - Constantes ópticas do conjunto filme-substrato.  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $\beta$  o fator de fase do material do filme.

Na região de fraca absorção a equação 3.1 simplifica-se usando  $\alpha = 0$ . A transmitância nos pontos extremos das franjas espectrais pode ser determinada substituindo-se o argumento  $2\beta e$  pela condição de ocorrência de interferência em fase ou em oposição de fase das componentes que se refletem dentro do filme:

$$2\beta e = m\pi \quad (3.2)$$

onde  $m$  é um inteiro. Quando o substrato tem índice de refração menor que do filme,  $m$  par corresponde aos pontos de máximo e  $m$  ímpar aos pontos de mínimo. Nesses pontos a equação 3.1 fornece<sup>(12)</sup>:

$$T_{\max} = \frac{2 n_s}{1 + n_s^2} \quad (3.3)$$

$$T_{\min} = \frac{4 n_s n^2}{(n_s^2 + n^2)(n^2 + 1)} \quad (3.4)$$

Portanto, da equação 3.4 pode-se determinar o índice de refração do filme em cada ponto de mínimo do espectro.

A espessura do filme pode ser obtida aplicando-se a equação 3.2 à dois mínimos consecutivos e resolvendo-se o sistema de equações para "e", o que resulta em:

$$e = \frac{1}{2} \left[ \frac{n_1}{\lambda_1} - \frac{n_2}{\lambda_2} \right]^{-1} \quad (3.5)$$

A análise da região II do espectro com base na equação 3.1 pode fornecer o comportamento do coeficiente de absorção, o que é útil na avaliação da extensão dos prolongamentos das bandas e do "gap" óptico do material. O índice de refração nesta região foi extrapolado usando-se o modelo de Wemple e DiDomenico<sup>(13)</sup> que descreve a dependência com a energia pela relação:

$$n^2 = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2} \quad (3.6)$$

Os parâmetros  $E_0$  e  $E_d$  são determinados ajustando-se a equação 3.6 ao conjunto de valores de "n" calculados na região I.

Conhecidos "n" e "e", pode-se resolver a equação 3.1 para  $\alpha$  em todas as energias de interesse na região de forte absorção. O "gap"

óptico do material pode então ser obtido pela aplicação do modelo de bandas parabólicas, que resulta na equação 1.10 (cap. 1).

Os espectros de transmissão na região de  $0.4 \mu\text{m}$  a  $2.5 \mu\text{m}$  foram obtidos em um espectrofotômetro PERKIN-ELMER modelo LAMBDA 9 .

### E) ANÁLISE DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Para análise de absorção no infravermelho, preparamos vários filmes de Si:H-a sobre silício cristalino e medimos a transmitância dessas amostras na região de  $2.5$  a  $25 \mu\text{m}$  em um espectrofotômetro JASCO modelo IR 700. O espectro de transmissão de uma das amostras junto com a transmitância do substrato é mostrado na figura 3.6.

O conteúdo de hidrogênio e oxigênio em alguns filmes foi estimado pela absorção integrada das bandas de "wagging" da ligação Si-H e de "stretching" da molécula Si-O-Si respectivamente. O

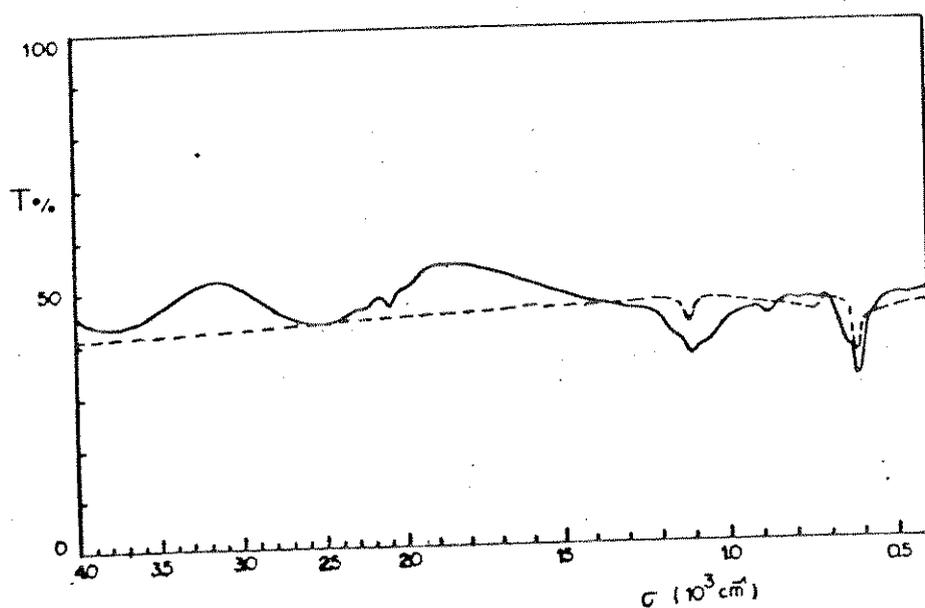


Figura 3.6 - Espectro de transmissão do Si:H-a sobre Si-c na região do infravermelho desde  $2.5$  a  $25 \mu\text{m}$ .  $\sigma$  é o número de onda. O tracejado corresponde à transmitância do substrato.

coeficiente de absorção nessas bandas foi calculado a partir do espectro de transmitância normalizada (normalização para a transmitância sem absorção) usando-se a aproximação da equação 3.1 para o caso em que a refletância da interface filme-substrato pode ser desprezada, o que resulta em:

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-ae)}{1 - R^2 \exp(-2ae)} \quad (3.7)$$

onde  $R$  é a refletância da interface ar-substrato. A espessura dos filmes foi calculada pelo método descrito no ítem D (equação 3.5) em amostras depositadas sobre vidro. No cálculo do conteúdo de oxigênio usamos uma definição de absorção integrada diferente daquela expressa pela equação 1.11 (cap.1). A concentração de oxigênio foi obtida por:

$$[O] = A(0) \int \alpha(\omega) d(\hbar\omega) \quad (3.8)$$

onde  $\hbar\omega$  é a energia do fóton na banda de "stretching" da molécula Si-O-Si e para a constante  $A(0)$  usamos o valor  $0.156 \times eV^{-1}cm$ , obtido por Lucovsky et al.<sup>(6)</sup>, através da calibração com a técnica de microsonda eletrônica.

## CAPÍTULO 4

## APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

## A) DESEMPENHO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO

Tendo cumprido todas as etapas do processo de restauração do equipamento de deposição, conforme descrevemos nos "procedimentos experimentais", e estando em pleno funcionamento, observamos que o desempenho global do sistema era limitado principalmente pelas possibilidades relativamente estreitas de variação e relativa dificuldade de controle de alguns parâmetros do processo. O sistema de bombeamento e sensoriamento da pressão da câmara permitia que se trabalhasse com pressões de  $H_2$  não superiores a  $10^{-4}$  Torr, a fim de se poder manter e medir uma pressão estável no ambiente. Acima desse limite a pressão total não se mantinha constante, exigindo o ajuste periódico do fluxo de  $H_2$  para a câmara através de uma válvula agulha. Acreditamos que essa instabilidade na pressão total seja consequência da provável incompatibilidade entre as velocidades de bombeamento para hidrogênio das bombas difusora e rotativa para pressões de  $H_2$  maiores do que  $10^{-4}$  Torr (na câmara), pois observamos que além desse limite a pressão na tubulação de exaustão da bomba difusora aumentava rapidamente para pequenos aumentos na pressão da câmara. Isso sugere que a bomba mecânica não tinha capacidade de manter a mesma vazão de massa que a bomba difusora produzia. O aumento excessivo da pressão na tubulação de exaustão da bomba difusora pode tornar sua atuação completamente ineficiente, diminuindo muito sua velocidade de bombeamento. A incompatibilidade entre as velocidades de bombeamento

das bombas é provável porque a bomba rotativa original do sistema foi substituída por outra de diferente modelo e fabricante, por não se encontrar em condições de uso. Tal instabilidade na pressão total não foi observada quando usamos somente o gás argônio na câmara ( na faixa de 0.6 a 30 mTorr ), provavelmente porque a velocidade de bombeamento da bomba difusora para argônio é muito menor que para hidrogênio.

A dificuldade de se medir a pressão total na câmara com sensor térmico ("Pirani") quando usamos pressões de hidrogênio maiores que  $10^{-4}$  Torr já foi citada no capítulo 3, sendo explicado naquela oportunidade que isso se deve a diferença de sensibilidade do sensor para os dois gases que predominavam no ambiente, o argônio e o hidrogênio. Naturalmente, não esperávamos obter grande precisão na medida da pressão total com o uso desse dispositivo. Mas, pretendíamos poder reproduzir as condições de deposição a partir da sua indicação, algo que observamos ser possível somente para pressões baixas de  $H_2$ , até o limite citado de  $10^{-4}$  Torr. Conforme explicamos no capítulo 3, a pressão de  $H_2$  foi medida com o sensor de ionização de cátodo frio "Penning", um dispositivo bastante confiável. As pressões mínimas que obtínhamos na câmara antes das deposições eram da ordem de  $10^{-6}$  Torr, sendo alcançadas, em média, após 2 horas de bombeamento. As pressões totais que usamos durante as deposições estiveram limitadas à faixa de 0.6 a 30 mTorr, porque em pressões inferiores a 0.6 mTorr o plasma se extinguiu ( para uma separação cátodo-anodo de 70 mm ) e acima de 30 mTorr ( na potência de 200 W ) surgiam, com frequência, descargas localizadas entre a blindagem e a superfície do alvo, provocando grande instabilidade no plasma. Dentro dessa faixa de pressões e com potências relativamente baixas ( até 200 W ) o casamento de impedâncias entre a fonte de RF e o plasma era facilmente alcançado,

sendo possível, quase sempre, trabalhar-se com potências refletidas menores que 50 W .

A temperatura do substrato podia ser controlada na faixa de aproximadamente 100 °C a 250 °C . O limite inferior de 100 °C se deve ao aquecimento resultante da interação com o plasma em condições típicas de deposição e a temperatura máxima era limitada pela capacidade de dissipação de potência da resistência de aquecimento que usamos.

Enfim, o sistema reconstruído apresentou algumas limitações importantes, principalmente em se tratando de um equipamento destinado a pesquisa, onde, em geral, se deseja dispor de faixas de variação mais amplas para os parâmetros do processo. Tais limitações não puderam ser superadas durante a fase de obtenção e caracterização dos filmes de Si:H-a devido à escassez dos recursos disponíveis. Apesar disso, dentro dos intervalos limitados em que operamos, um conjunto bastante significativo de resultados puderam ser obtidos, validando por completo o trabalho realizado. Uma análise mais detalhada de outras características do sistema de deposição como a composição da atmosfera residual da câmara, a magnitude da interação plasma-alvo e plasma-substrato e a taxa de deposição é feita nos próximos itens.

## B) COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA RESIDUAL DA CÂMARA DE DEPOSIÇÃO

Os espectros de massa da atmosfera na câmara de deposição sob alto vácuo, em três situações diferentes de operação do sistema, são mostrados nas figuras 4.1 a 4.3. O espectro da figura 4.1 foi obtido após o bombeamento da câmara com bomba mecânica e difusora por 1 hora sem nitrogênio líquido na armadilha fria. A pressão total, indicada pelo tracejado, era de  $3.5 \times 10^{-6}$  Torr. Observamos que se destacam nesse espectro as contribuições devidas ao hidrogênio ( $M = 1, 2$  e  $3$ ), vapor de água ( $M = 16, 17$  e  $18$ ), oxigênio ( $M = 16$  e  $32$ ), nitrogênio ( $M = 14$  e  $28$ ) e os hidrocarbonetos. Essa composição da atmosfera residual é típica em sistemas de alto vácuo que usam bomba difusora e mecânica. O hidrogênio se encontra sempre em grandes concentrações no volume dos materiais que formam a câmara e pode ser continuamente liberado para o ambiente em vácuo, constituindo-se em uma fonte de vazamento virtual no sistema. O hidrogênio pode resultar ainda da dissociação do vapor de água e dos hidrocarbonetos. O vapor de água se origina principalmente da desorção nas superfícies internas, num processo que pode ser estimulado pelo aquecimento. O padrão de quebra da molécula de água em  $H_2O$ ,  $OH$  e  $O$  nas proporções observadas é típico<sup>(14)</sup>. A presença de hidrocarbonetos no ambiente é facilmente identificada pelo padrão de quebra das moléculas complexas dos fluidos das bombas em compostos mais simples que formam grupos  $C_nH_x$  identicamente espaçados no espectro. A fonte mais provável de hidrocarbonetos na câmara é a migração de moléculas de óleo das bombas rotativa e difusora sob condição de fluxo molecular nas tubulações de exaustão da câmara. A presença de  $N_2$  e  $O_2$  em proporções significativas indica a existência de vazamentos no sistema.

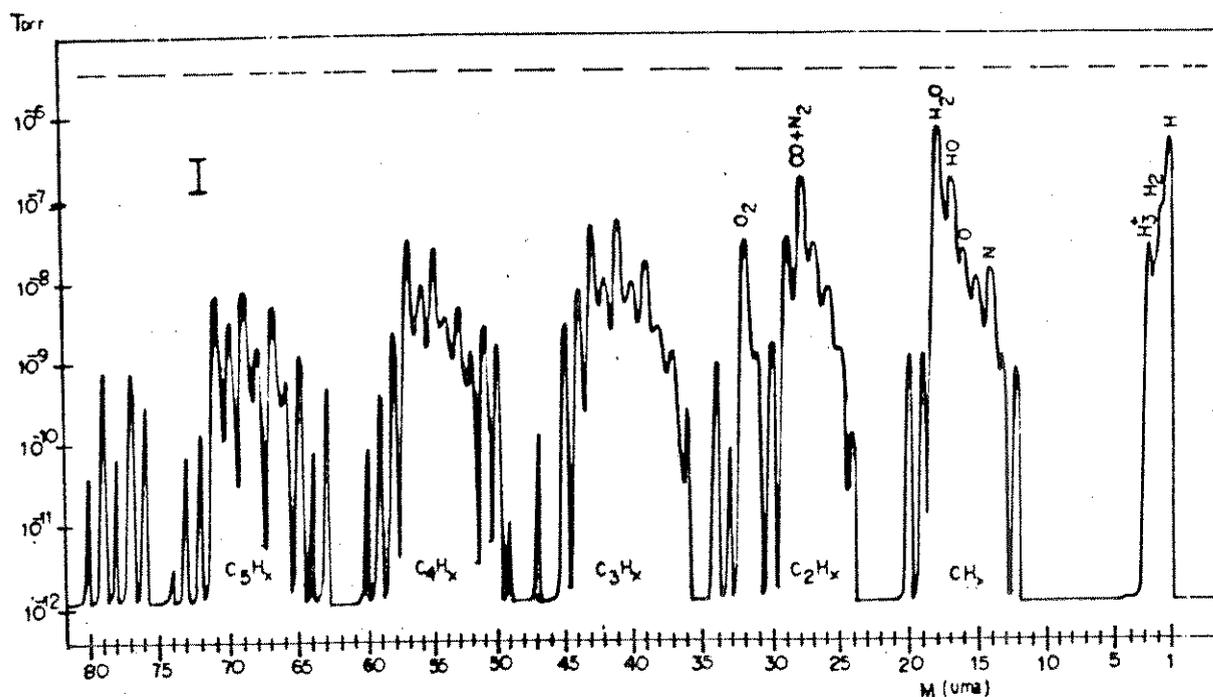


figura 4.1 - Espectro de massa da atmosfera residual da câmara de deposição na pressão  $3.5 \times 10^{-8}$  Torr (tracejado), após 1 hora de bombeamento com bomba mecânica e bomba difusora mas sem nitrogênio líquido na armadilha fria.

O espectro da figura 4.2 foi obtido na sequência do mesmo ciclo de vácuo, adicionando-se nitrogênio líquido na armadilha fria e deixando-se o sistema funcionar por cerca de 4 horas. Vemos que a pressão total diminuiu quase uma ordem de grandeza e que houve uma redução considerável na contaminação por hidrocarbonetos, o que atesta a eficiência da armadilha fria na limitação do fluxo de migração das moléculas de óleo das bombas para a câmara. Houve também uma diminuição importante nas pressões de hidrogênio e vapor de água, resultando talvez do bombeamento criogênico da superfície fria da armadilha. As pressões de  $O_2$  e  $N_2$ , contudo, praticamente não se alteraram.

Finalmente, na sequência de funcionamento do sistema, com

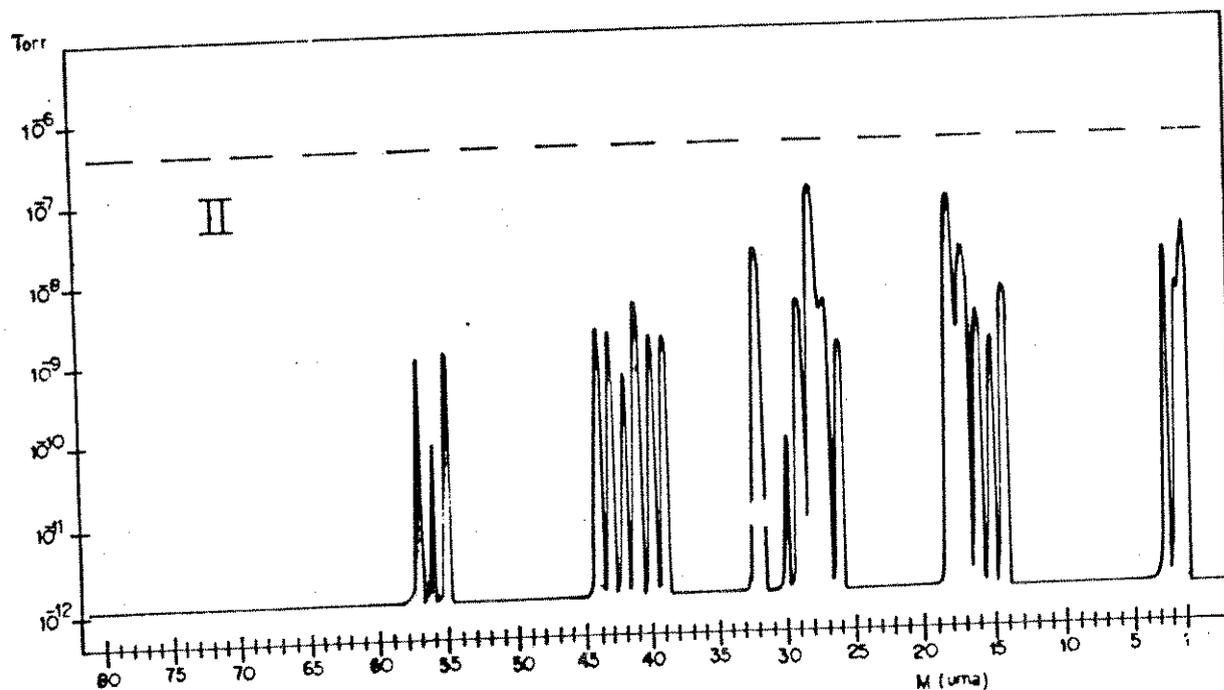


figura 4.2 - Espectro de massa da atmosfera residual da câmara de deposição obtido após 4 horas de bombeamento com nitrogênio líquido na armadilha fria.

nitrogênio líquido na armadilha fria, obtivemos o espectro da figura 4.3 após aquecer o suporte de substrato até 200 °C durante 1 hora e ao final produzir um fluxo de argônio na câmara na pressão de 20 mTorr por 5 minutos, com o objetivo de eliminar a maior parte dos contaminantes desorvidos das superfícies aquecidas. Observamos a presença de novos compostos de hidrocarbonetos em relação à situação anterior (figura 4.2), provavelmente provenientes da desorção nas superfícies internas ou dos elastômeros que realizam a selagem da câmara. Observamos também que, enquanto as pressões parciais de vapor de água e hidrogênio aumentaram um pouco, as pressões de  $N_2$  e  $O_2$  diminuíram fortemente, sugerindo efetivamente que esses últimos provêm de um fonte distinta dos primeiros, provavelmente vazamentos no sistema conforme já mencionamos, apesar de ser difícil explicar porque

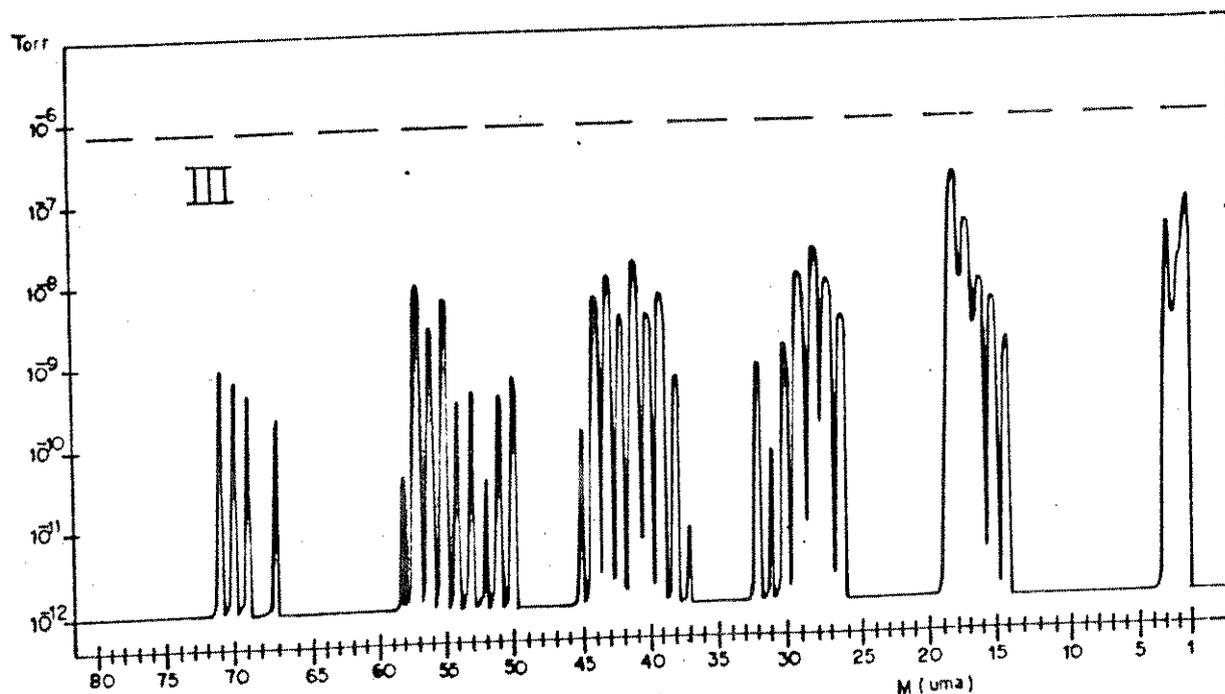


figura 4.3 - Espectro de massa da atmosfera residual da câmara de deposição sob alto vácuo, obtido após aquecer o suporte de substrato a 200 °C durante uma hora.

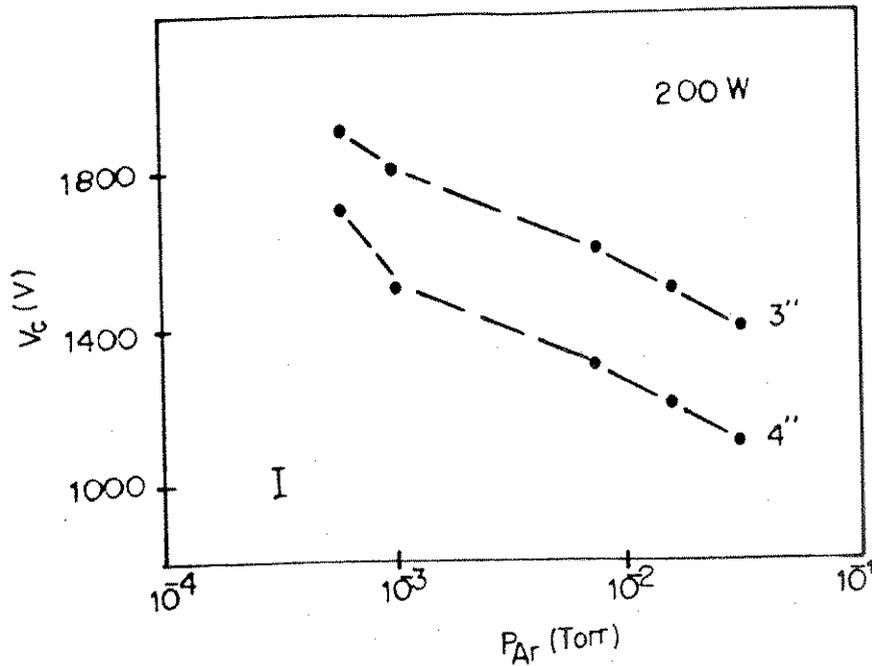
a taxa de vazamento diminui com o aquecimento da câmara.

A condição representada pelo espectro da figura 4.3 corresponde à situação típica imediatamente anterior ao início da deposição. Portanto, identificamos como principais contaminantes no ambiente, o carbono como resíduo do sistema de bombeamento, o vapor de água desorvido das superfícies internas e o nitrogênio e oxigênio devido provavelmente à vazamentos na câmara.

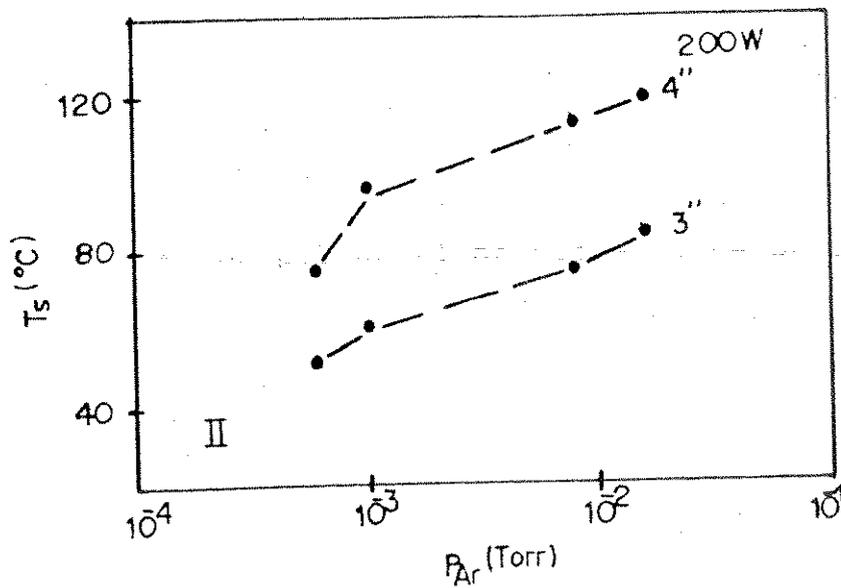
### C) EFEITOS DO BOMBARDEAMENTO POR ELÉTRONS E IONS DO PLASMA

É fato conhecido que o bombardeamento por elétrons e íons tem grande influência nas propriedades dos filmes depositados por "sputtering" e que um dos principais parâmetros do processo que afeta

a intensidade desse bombardeamento é a pressão total na câmara de deposição. Em nosso sistema, procuramos avaliar a influência da pressão no mecanismo de bombardeamento através do comportamento de duas variáveis do processo que dependem desse fenômeno, a tensão de polarização do alvo e a temperatura do substrato. Essas variáveis, medidas para os dois diâmetros de alvo utilizados, são apresentadas como função da pressão de argônio na figura 4.4. Vemos que, na faixa de pressões totais que utilizamos, a tensão  $V_c$  diminui com o aumento da pressão. Esse comportamento pode ser explicado como sendo consequência da dependência das energias dos elétrons do plasma com a pressão total do gás. Já foi discutido no capítulo 2 que a distribuição das energias dos elétrons no plasma tem valor médio maior do que a energia média da distribuição dos íons positivos, e que esse fato resulta na polarização das superfícies em contato com o plasma porque o fluxo de bombardeamento por elétrons é maior que o fluxo iônico. Entretanto, devemos considerar que essa diferença nas energias médias das distribuições dessas partículas depende da magnitude da interação entre elas e com os átomos neutros. O número de choques envolvendo os elétrons e as demais partículas presentes no plasma aumenta com a pressão devido à redução no livre caminho médio no gás em pressões crescentes. Isso provoca uma redução na energia média dos elétrons e, conseqüentemente, uma diminuição na densidade de corrente eletrônica para o alvo, produzindo então o efeito observado de diminuição da tensão  $V_c$ . O mesmo raciocínio explica porque os potenciais nas regiões escuras de catodo e anodo aumentam progressivamente com a diminuição da pressão total em "RF sputtering"; um fenômeno que tem profundos efeitos sobre as propriedades dos filmes depositados, pois são esses potenciais que determinam, em



(a)



(b)

figura 4.4 - Tensão de auto-polarização do alvo  $V_c$  (a) e temperatura na superfície do substrato  $T_s$  (b) como função da pressão de argônio, para os alvos de 3 e 4 polegadas.

primeira ordem, as energias dos elétrons secundários e íons do plasma que bombardeiam o substrato. Na figura 4.4 vemos também que a temperatura que resulta na superfície do substrato devido a esse

bombardeamento apresenta um comportamento oposto ao apresentado pela tensão  $V_c$  na mesma faixa de pressões totais, ou seja, a temperatura do substrato aumenta com a pressão sugerindo uma dependência mais importante com a densidade do plasma, que também aumenta com a pressão, antes do que, com as tensões nas regiões escuras de catodo e anodo. Por outro lado, não está claro se ambas as partículas, elétrons secundários do alvo ou íons positivos de argônio do plasma, têm a mesma importância no processo de transferência de energia aos átomos superficiais do substrato ou se há predominância no efeito de uma delas.

A diferença que se observa em  $V_c$  e  $T_s$  para os dois diâmetros de alvo possivelmente deve-se à dependência dos potenciais das regiões escuras de anodo e catodo com a área em contato com o plasma desses eletrodos. Segundo o que discutimos no capítulo 2 (equação 2.1), a maior área exposta do catodo no caso do alvo de 4 polegadas implica em maior potencial de plasma e menor tensão de auto-polarização do catodo em relação ao alvo de 3 polegadas. A obtenção de temperaturas maiores no substrato com alvo de 4 polegadas sugere fortemente a predominância do bombardeamento iônico no aquecimento do substrato, já que é esperado que o fluxo iônico no substrato aumente e que o fluxo eletrônico diminua com o aumento do diâmetro do alvo, devido às variações do potencial de plasma e tensão de polarização do catodo citadas acima. Isso é coerente com o noção de que a eficiência na transferência de energia para os átomos do substrato por meio de colisões é maior no caso dos íons positivos do que no caso dos elétrons, já que esses últimos têm massa muito pequena.

#### D) TAXA DE DEPOSIÇÃO

A velocidade de crescimento do filme é uma importante propriedade do processo de deposição e depende tanto das características do sistema quanto da natureza do material que está sendo depositado. Além do problema do tempo excessivamente longo envolvido na obtenção de filmes relativamente espessos, outra limitação forte do processo com baixa velocidade de deposição é a maior contaminação do material por elementos estranhos presentes no ambiente. Por outro lado, em se tratando de deposição sobre grandes áreas, a uniformidade da camada é um aspecto adicional importante a ser considerado. No caso geral, a taxa de deposição é uma função da posição na superfície do substrato e a sua variação de um ponto para outro depende das condições de deposição. "Sputtering" é um processo conhecido pelas altas taxas de deposição, principalmente de filmes metálicos. Em nosso sistema, contudo, em uma variedade ampla de condições, obtivemos taxas de deposição do Si:H-a relativamente baixas, em torno de 1 angstrom/segundo em condições típicas. Observamos também que são dois os parâmetros que mais influenciam a velocidade de crescimento do filme: a potência aplicada à descarga e a pressão de hidrogênio. A figura 4.5 apresenta a distribuição de taxa de deposição de Si-a sobre vidro em 4 posições medidas em relação ao centro do substrato de 50x50 mm, posicionado no centro do anodo e com uma separação de 70 mm em relações ao alvo. As espessuras destas amostras foram medidas com microscópio interferométrico conforme explicado nos "procedimentos experimentais". Vemos que a taxa de deposição aumenta de forma intensa com o aumento da potência, principalmente acima de 200 W, e que a distribuição de material depositado torna-se gradativamente menos uniforme, diminuindo do

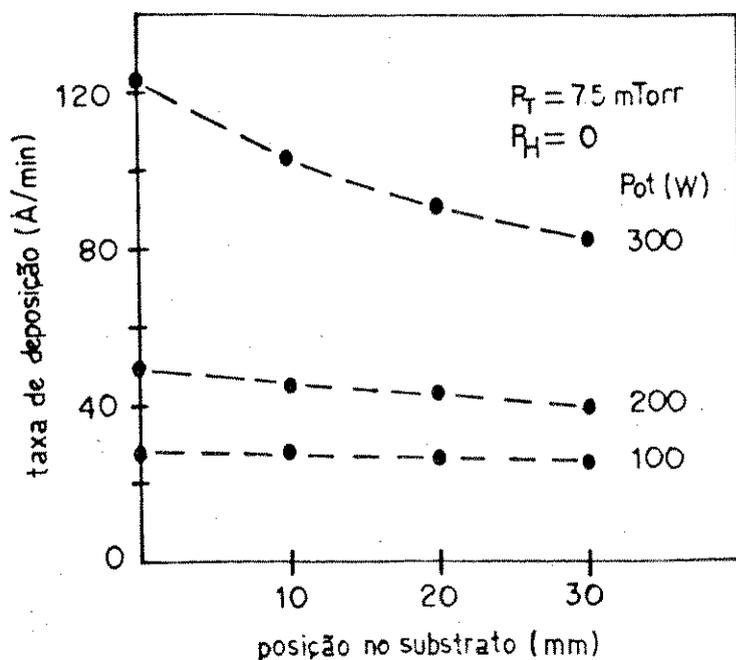


figura 4.5 - Taxa de deposição do Si-a sobre vidro, para 3 potências diferentes, nas posições indicadas em relação ao centro do substrato. Distância alvo-substrato = 70 mm

centro em direção à periferia do substrato. Esse comportamento provavelmente deve-se, em primeira ordem, ao aumento na energia dos íons incidentes no alvo devido principalmente ao crescimento do potencial acelerador na região escura de cátodo com o aumento da potência aplicada à descarga. Isso implica em dois efeitos principais relacionados aos resultados da figura 4.3 : aumento da eficiência de pulverização do alvo ( número de átomos ejetados do alvo para cada íon incidente ), o que resulta no aumento da taxa de deposição e, aumento no número de átomos ejetados com energia superior ao limite para termalização no gás antes de alcançarem o substrato, nas condições de deposição usadas. Este segundo efeito implica que tais átomos, não alcançando o equilíbrio térmico com o gás, mantêm aproximadamente suas direções originais de movimento, gerando fluxos fortemente

"focalizados" de átomos no substrato e resultando em distribuições não uniformes do material depositado.

A figura 4.6 apresenta a taxa de deposição do Si:H-a sobre vidro, na posição central do suporte de substrato, em função da pressão de hidrogênio. As espessuras das amostras foram calculadas a partir do espectro de transmissão na região do infravermelho vizinha à borda principal de absorção do filme. Embora não tenhamos encontrado na literatura nenhuma referência explícita a essa dependência, existem fortes evidências de que o decréscimo que observamos na taxa de deposição do Si:H-a com o aumento da pressão de  $H_2$  resulta das reações que ocorrem na superfície do alvo e do filme em crescimento envolvendo o silício e o hidrogênio ionizado. A redução na taxa de remoção de material de alvos metálicos em "sputtering" reativo com

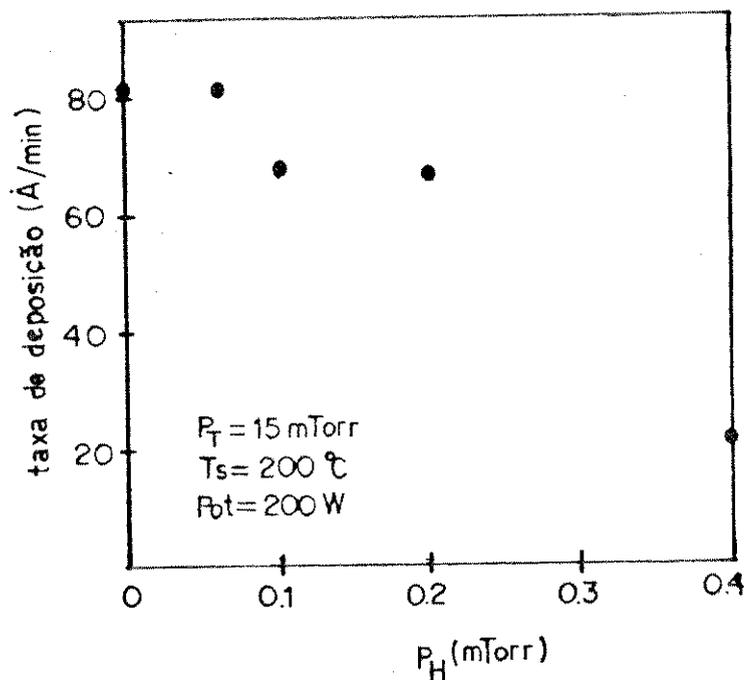


Figura 4.6 - Taxa de deposição do Si:H-a sobre vidro na posição central do suporte de substrato, em função da pressão de  $H_2$ . Distância alvo-substrato = 70 mm

aumento da pressão do gás reativo é um efeito conhecido e atribuído principalmente à formação de compostos de baixa eficiência de pulverização e alta emissão de elétrons secundários. Por outro lado, também é conhecido que o plasma de hidrogênio reage com o silício formando tanto compostos voláteis quanto compostos estáveis na fase sólida. No primeiro caso, a formação de compostos voláteis provoca a corrosão da superfície de silício com velocidade dependente da densidade de hidrogênio ionizado e da temperatura da superfície, sendo observado que alcança um máximo entre 100 °C e 200 °C (19). Nossa hipótese é que a ação combinada desses efeitos, formação de compostos SiHx de baixa eficiência de pulverização na superfície do alvo e corrosão do filme pelo plasma de hidrogênio, esteja provocando a redução observada na velocidade de crescimento do filme. Contudo, uma investigação experimental mais profunda é exigida a fim de elucidar essa questão.

#### E) ESTRUTURA VIBRACIONAL E COMPOSIÇÃO DA LIGA

A estrutura vibracional de nosso material, no infravermelho apresenta como característica básica o domínio dos modos vibracionais devidos à presença do hidrogênio e do oxigênio na rede de Si-a. análise dos espectros de transmissão na região entre 2.5  $\mu\text{m}$  e 25  $\mu\text{m}$  de amostras obtidas sob diversas condições de deposição, revela influência de alguns parâmetros do processo no mecanismo de incorporação destes elementos no filme. A figura 4.7 mostra espectros de transmissão de três filmes depositados em pressões diferentes de Ar e H<sub>2</sub>. No espectro A, o tracejado corresponde aproximadamente à transmitância sem absorção. Nesse filme, depositado com pressão de H<sub>2</sub> de 0.06 mTorr, observamos a presença de hidrogênio

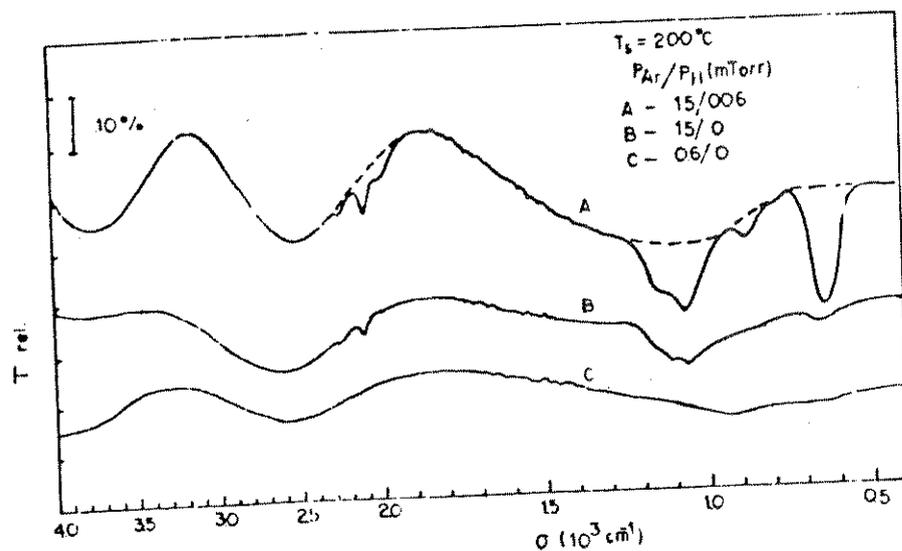


Figura 4.7 - Espectros de transmissão no infravermelho de três amostras de Si:H-a sobre silício cristalino, depositadas em diferentes pressões de  $H_2$  e Ar. O tracejado corresponde à transmitância sem absorção.

principalmente pelas bandas de absorção em torno de  $2100\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que o oxigênio é identificado pela absorção em torno de  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Os três picos de absorção na banda "stretching" de hidrogênio indicam que existem diversas estruturas moleculares diferentes na rede atômica, envolvendo os átomos de Si, H e O. O pico em  $2100\text{ cm}^{-1}$  identifica o monohidreto isolado Si-H enquanto que a pequena absorção em  $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$  indica que uma pequena fração dos monohidretos tem 3 oxigênios como vizinhos do silício<sup>(6)</sup>. Por outro lado, o pico em  $2100\text{ cm}^{-1}$  não tem uma atribuição única, mas pode ser devido à polihidretos isolados  $SiH_2$  e  $SiH_3$ , à polímeros  $(SiH_2)_n$  nas superfícies internas dos poros presentes no filme e à monohidretos ligados a oxigênio. O mais provável é que todas estas estruturas estejam presentes e contribuindo para a absorção nesta frequência. Além dos demais modos devidos ao oxigênio, além da banda em  $1100\text{ cm}^{-1}$ , não

visíveis no espectro. Em particular, a absorção do modo "bending" em  $650\text{ cm}^{-1}$  da molécula Si-O-Si pode estar sendo mascarada pela forte absorção do modo "wagging" das moléculas SiHx em torno de  $630\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, a banda em  $\sim 880\text{ cm}^{-1}$  também pode ter muitas contribuições, a mais provável sendo a vibração "bending" das moléculas SiH<sub>2</sub> e SiH<sub>3</sub>. Contudo, a presença do modo "stretching" em  $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$  implica na existência de modos "wagging" de monohidretos na mesma estrutura molecular, com frequência  $850\text{ cm}^{-1}$  (6); além disso, se houve incorporação de nitrogênio no filme, a ligação Si-N também deve contribuir para a absorção nesta banda. No filme B depositado sem a adição de hidrogênio na câmara, percebemos a presença de oxigênio em proporção comparável ao filme A, enquanto que a pequena absorção em  $2100\text{ cm}^{-1}$  indica que algum hidrogênio foi incorporado sendo provavelmente proveniente da atmosfera residual e do próprio gás argônio. Por outro lado, o filme C, depositado em pressão total muito baixa, está completamente isento de absorção na região de análise indicando a ausência destes elementos, pelo menos em proporções detectáveis pelo método.

Dois outros resultados que evidenciam a influência da pressão de argônio no mecanismo de incorporação de impurezas no filme são mostrados na figura 4.8. As amostras foram depositadas na mesma pressão de H<sub>2</sub> mas em pressões muito diferentes de Ar. Os espectros foram normalizados para a transmitância sem absorção, com o objetivo de eliminar as franjas de interferência espectral. Novamente percebemos que o filme depositado em pressão maior apresenta maior contaminação por oxigênio, conforme indicam as bandas em  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $2250\text{ cm}^{-1}$ . A ausência do pico de absorção em  $2000\text{ cm}^{-1}$  no espectro correspondente ao filme depositado na maior pressão não significa

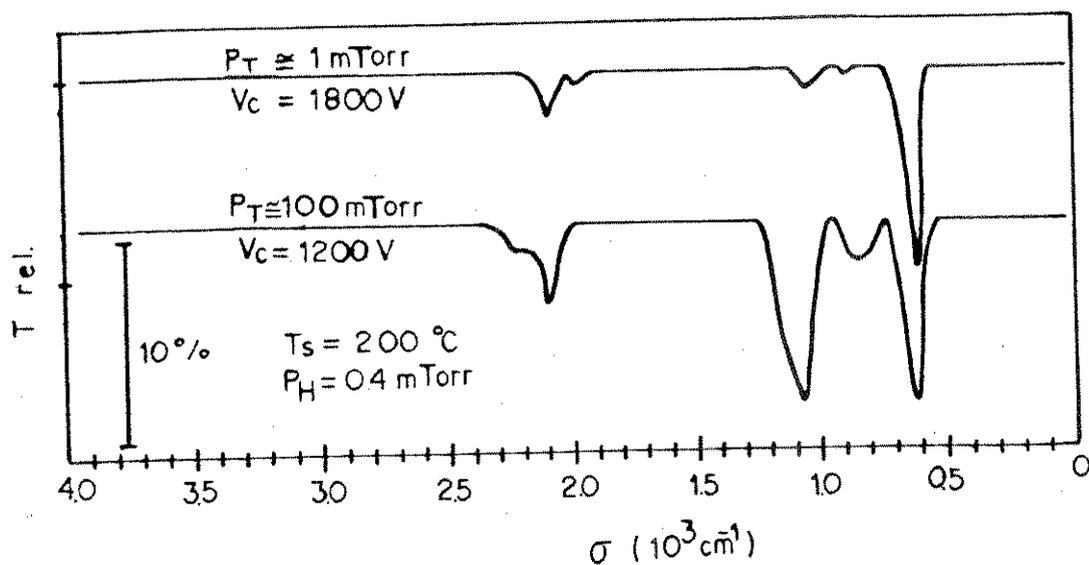


Figura 4.8 - Espectros normalizados de duas amostras de Si:H-a depositadas na mesma pressão de  $H_2$  mas em diferentes pressões de Ar. A tensão de polarização do cátodo ( $V_c$ ) variou com a pressão total.

ausência de monohidretos, porque é provável que a frequência de vibração correspondente tenha sido deslocada para energias maiores pela influência do oxigênio, o que justificaria também o aumento da intensidade de absorção em  $2100\text{ cm}^{-1}$  e  $2250\text{ cm}^{-1}$ . Ao nível da pressão de  $H_2$  utilizado nessas amostras, a medição da pressão total com o sensor térmico tornou-se absolutamente imprecisa, devido à diferença de sensibilidades do sensor para os dois gases no ambiente, Ar e  $H_2$ , de modo que a pressão total indicada nos espectros deve ser considerada apenas na ordem de grandeza. Nesse caso, um parâmetro que caracteriza melhor a mudança nas condições de deposição é a tensão de polarização do cátodo, cuja dependência com a pressão total já foi apresentada e discutida neste capítulo. O valor de  $V_c$  para cada amostra é indicado na figura. Não está claro, a partir dos resultados, se existe uma relação funcional entre a tensão

polarização do catodo e o conteúdo de oxigênio no filme, ou se a correspondência que se observa resulta exclusivamente da dependência de ambos com a pressão total. A figura 4.9 apresenta dois resultados que ajudam a esclarecer esta questão. As amostras foram depositadas na mesma pressão total mas com tensões de polarização diferentes, porque usamos alvos de diâmetros diferentes em cada caso. É evidente a maior incorporação de oxigênio no filme depositado com menor tensão, confirmando a dependência já observada na figura 4.8. Portanto, a tendência verificada nos resultados até aqui analisados é de maior contaminação por oxigênio em filmes depositados em altas pressões de argônio e baixas tensões de polarização do catodo.

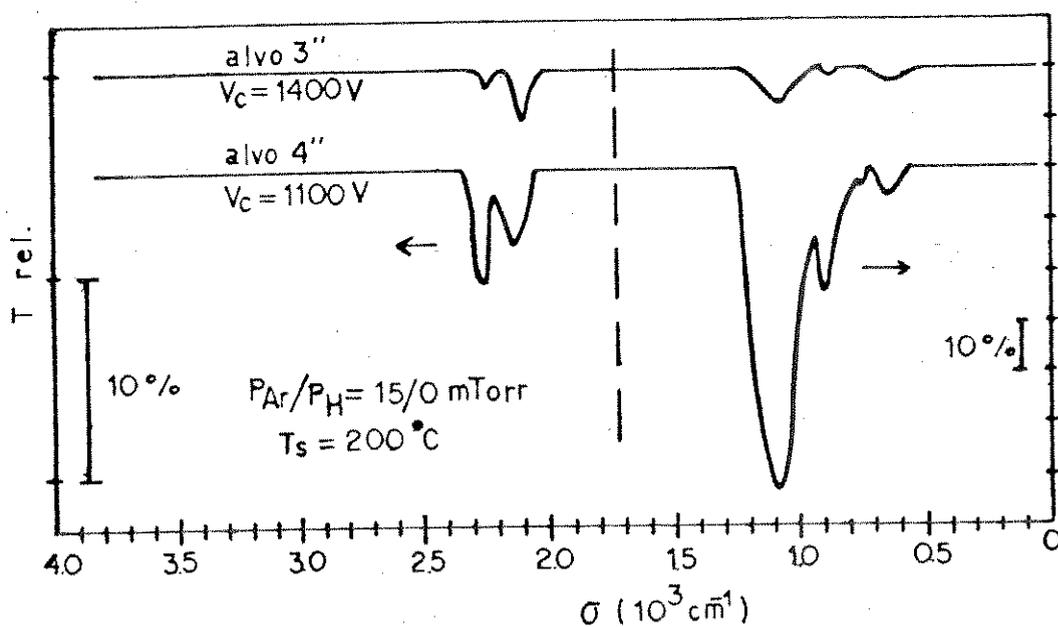


Figura 4.9 - Espectros de transmissão de amostras de Si:H-a depositadas na mesma pressão total mas com alvos de diâmetros diferentes. A escala vertical esquerda foi expandida para melhor observação da banda "stretching".

Finalmente, outro parâmetro do processo que foi observado interferir na incorporação tanto de oxigênio quanto de hidrogênio no filme é a temperatura do substrato durante a deposição. A figura 4.

mostra os espectros de transmissão de três amostras depositadas em temperaturas diferentes, com os demais parâmetros mantidos constantes. Salientamos os aspectos principais nesses resultados: i) o filme depositado em 250 °C e sem sinais da presença de oxigênio ( $\nu = 1100$  e  $2250 \text{ cm}^{-1}$ ) apresenta absorção máxima no modo "stretching" em  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , o que revela o predomínio de polihidretos na composição da liga; ii) enquanto o conteúdo de oxigênio diminui com o aumento da temperatura, o conteúdo de hidrogênio apresenta comportamento oposto conforme nos indica a variação da absorção no modo "wagging" em  $630 \text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, a absorção total na banda "stretching" não variou apreciavelmente nas três amostras; um efeito, talvez,

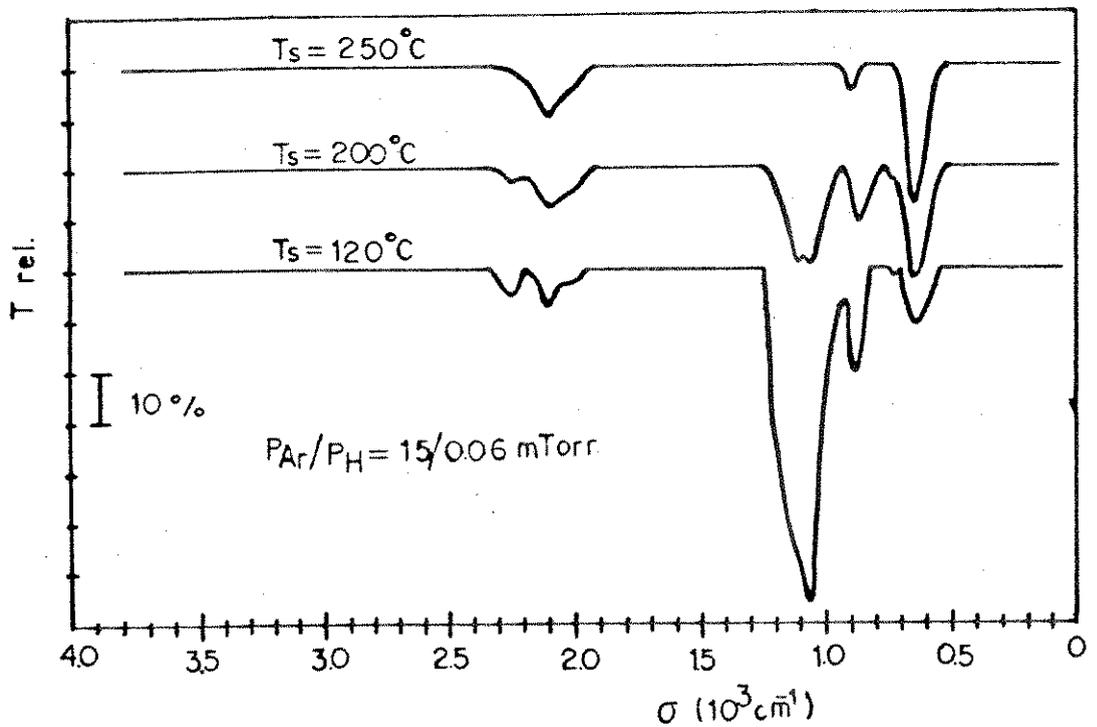


Figura 4.10 - Espectros de transmissão de amostras de Si:H-a depositadas em três temperaturas diferentes.

presença do oxigênio na rede, principalmente se estiver ligado predominantemente ao mesmo sítio atômico do hidrogênio. (iii) nesses espectros, tanto quanto nas duas figuras anteriores, é possível perceber que existe uma aparente correlação entre a intensidade de absorção por oxigênio e a resposta na banda entre  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ . A atribuição dessa banda ao oxigênio, contudo, não é imediata, havendo visto a multiplicidade de modos que podem estar contribuindo para a absorção nessa região. Em particular, uma contribuição provável é a do nitrogênio, o qual também pode estar presente no material.

Ao longo da análise precedente nada cogitamos sobre a origem do oxigênio presente em nossas amostras, muito menos tentamos modelar o mecanismo de incorporação de impurezas no filme ou explicar sua dependência com os parâmetros do processo. A dificuldade em discutir essas questões reside no fato de que nossas medidas não foram direcionadas a esse objetivo e, por isso, nada têm de conclusivo a esse respeito. Entretanto, podemos obter algum esclarecimento baseando-nos em outros estudos já publicados sobre o tema. Existem evidências suficientes na literatura<sup>(3,9)</sup> confirmando a dependência da microestrutura dos filmes crescidos em plasma com as condições de deposição. Foi observado que filmes com morfologia colunar ou com presença de microlacunas na rede são obtidos sob condições que minimizam a mobilidade superficial dos átomos de Si no substrato. Essas condições são caracterizadas por baixas temperaturas de deposição e altas pressões, havendo ainda uma contribuição dos potenciais das camadas escuras de anodo e catodo, cuja importância foi ainda devidamente contabilizada. A dependência com os dois últimos parâmetros, pressão e tensões nas camadas escuras, é atribuída à influência que exercem na distribuição das energias das partículas

bombardeiam o filme durante o crescimento e que podem transferir quantidade de movimento aos átomos da rede, promovendo rearranjos internos com evidentes efeitos sobre a estrutura do material. Também foi observado que os filmes com morfologia colunar ou com microlacunas são instáveis quando expostos à atmosfera, devido à incorporação de impurezas nas superfícies internas das porosidades, sendo esse efeito acompanhado por mudanças sensíveis nas suas propriedades ópticas e eletrônicas<sup>(9, 15, 16)</sup>.

A concordância de nossos resultados com as observações citadas é evidente, senão vejamos: nossas amostras apresentaram tanto maior absorção por oxigênio quanto menor a temperatura de deposição, maior pressão total e menor tensão de polarização do catodo, que são as condições favoráveis ao crescimento de filmes porosos. Além disso, existe um forte indício de que o oxigênio presente em nossas amostras provém de contaminação posterior à deposição, o qual é baseado na variação oposta da intensidade de absorção em  $1100\text{ cm}^{-1}$  com a temperatura de deposição, em relação à absorção em  $630\text{ cm}^{-1}$ , conforme observamos na figura 4.10. Se o oxigênio fosse proveniente do ambiente de deposição, como é o caso do hidrogênio nessas amostras, seria esperado que a incorporação desses elementos no filme apresentassem dependências semelhantes com a temperatura.

Por outro lado, constatando que a hipótese da influência do bombardeamento do filme durante a deposição explica satisfatoriamente a dependência observada com a pressão de argônio e tensão  $V_c$ , surge a questão de identificar qual partícula do plasma, se elétrons ou íons, contribui mais intensamente para esse efeito. Os espectros da figura 4.9 sugerem uma resposta. Com o aumento do diâmetro do alvo, a tensão de polarização do catodo diminuiu, mas a tensão de plasma, segundo

equação 2.1 (cap.2), provavelmente aumentou. Conseqüentemente, acredita-se ter ocorrido redução no número e na energia dos elétrons secundários do alvo que bombardeiam o substrato, acompanhando o decréscimo do potencial acelerador de catodo ( $V_p - V_c$ ), enquanto que a energia de bombardeamento pelos íons do plasma provavelmente acompanhou o aumento em  $V_p$ . Se relacionarmos a magnitude do efeito à intensidade do bombardeamento, observando que com alvo de 4 polegadas o filme apresentou maior grau de contaminação, é razoável concluir que o bombardeamento por elétrons secundários do alvo têm importância dominante no mecanismo de controle da homogeneidade estrutural do material.

Para concluir nossa análise de absorção no infravermelho apresentamos na tabela 4.1 as concentrações atômicas do hidrogênio e do oxigênio em algumas amostras, calculadas pela absorção integrada nas bandas em  $630\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, de acordo com o procedimento descrito no item (E) do capítulo 3.

A tendência de redução do conteúdo de oxigênio com o aumento da temperatura do substrato é bastante nítida nas amostras 3, 4 e 5 enquanto entre as amostras 1, 6 e 7 ou entre 4 e 8 é facilmente verificado que a concentração de oxigênio no filme diminui com o aumento da tensão de polarização do catodo, de acordo, portanto, com a análise anterior baseada nas figuras 4.7 a 4.10. A redução forte da concentração de oxigênio da amostra 1 para as amostras 2 e 4, para as quais variou-se apenas a pressão de  $H_2$ , pode ser conseqüência da eliminação de uma parte das ligações incompletas ("dangling bonds") nas superfícies internas dos poros no filme, pelo hidrogênio incorporado durante a deposição, reduzindo o "espaço" disponível para o oxigênio. Por outro lado, se o oxigênio presente em nossas amostras

amostra	Ø alvo	$P_H$ (mTorr)	$P_T^a$ (mTorr)	$V_c$ (V)	$T_s$ (°C)	(H) %	(O) %
1	4"	0 <sup>b</sup>	15	1200	200	1.6	24
2		0.02	15	1200	200	7.5	1.7
3		0.06	15	1200	115	4.2	24
4		0.06	15	1200	200	8.4	4.6
5		0.06	15	1200	250	9.5	0 <sup>c</sup>
6	3"	0 <sup>b</sup>	0.6	1900	200	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>
7		0 <sup>b</sup>	15	1500	200	1.5	1.7
8		0.06	15	1500	200	7.2	2.6
9		0.40	15 <sup>d</sup>	1800	200	5.2	0.3

Tabela 4.1 - Concentrações atômicas do hidrogênio e do oxigênio em algumas amostras de Si:H-a depositadas nas condições especificadas.

a ) pressão total medida com sensor Pirani

b ) sem introduzir hidrogênio na câmara de deposição

c ) menor que a resolução do método

d ) grande incerteza devido à presença do hidrogênio

realmente proveio de contaminação pós-deposição, então o seu conteúdo deveria evoluir com o tempo de exposição; este sendo, portanto, um parâmetro adicional a considerar. Infelizmente não exercemos nenhum controle do intervalo de tempo entre a deposição e a realização da medida, durante o qual as amostras estiveram sujeitas à contaminação. Porém, observamos que as amostras 1 e 4 foram depositadas no mesmo substrato de Si e estiveram expostas à atmosfera durante o mesmo intervalo de tempo, enquanto que as amostras 2, 3 e 5 tiveram no mínimo 72 horas a menos de exposição. Igualmente, o tempo de exposição da amostra 6 foi menor por 24, 72 e 48 horas em relação às amostras 7, 8 e 9 respectivamente.

O aumento da concentração de hidrogênio com o aumento da temperatura do substrato (amostras 3, 4 e 5) não concorda com dados

publicados. Os poucos resultados divulgados a respeito mostram uma variação totalmente oposta <sup>111</sup>, que é interpretada como consequência da redução na densidade de ligações incompletas na rede de Si-a com recozimento em temperaturas crescentes, o que implica em menor número de ligações com o hidrogênio. Até o momento não temos uma explicação para a discrepância de nossos resultados, mas observamos que os dados publicados foram todos obtidos da absorção integrada na banda "stretching", enquanto nós usamos a banda de "wagging" no cálculo do conteúdo de hidrogênio em nossas amostras.

O conteúdo de hidrogênio apresenta o comportamento esperado com a pressão de  $H_2$  (amostras 1, 2 e 4), quando os demais parâmetros são mantidos constantes ( $V_c = 1200$  V e  $T_s = 200$  °C). Contudo, percebemos que existe uma dependência com a tensão de polarização do alvo, cuja tendência é de redução da concentração de hidrogênio com aumento de  $V_c$ , conforme podemos observar entre as amostras 1, 6 e 7 ou entre 4 e 8. Como temos admitido que o bombardeamento intenso por elétrons secundários do alvo produz mudanças estruturais no filme, é razoável supor que com aumento da tensão  $V_c$ , diminua a densidade de sítios atômicos para incorporação do hidrogênio na rede. Além disso, é possível que esse bombardeamento provoque a desorção de uma parte do hidrogênio agregado à superfície do filme durante o crescimento, contribuindo para a redução de sua concentração final na liga. Essa argumentação, se válida, pode explicar o menor conteúdo de hidrogênio da amostra 9 em relação a amostra 8, apesar de ter sido depositada sob maior pressão de  $H_2$ . Nesse caso, o controle da pressão total foi comprometido pela imprecisão da leitura com sensor térmico devido à presença do hidrogênio na câmara. A pressão total na deposição da amostra 9, de fato, foi consideravelmente menor do que os 15 mTorr.

indicados pelo sensor, como podemos constatar pela grande variação de tensão  $V_c$  (1500 V da amostra 8 para 1800 V da amostra 9). Essa dificuldade experimental de medir a pressão total na presença de hidrogênio foi enfrentada sempre que trabalhamos com pressões de superiores à  $10^{-4}$  Torr, sendo que os filmes depositados nessa condição apresentaram desvios bem marcados nas suas propriedades ópticas e condutividade em relação ao comportamento esperado, conforme será discutido nos próximos itens.

#### F) PROPRIEDADES ÓPTICAS

A evolução do índice de refração em nosso material, com pressão de  $H_2$  e temperatura do substrato, na região espectral vizinha à borda principal de absorção óptica do Si-a, é apresentada nas figuras 4.12 e 4.13. O tracejado nessas figuras corresponde ao modo de Wemple e DiDomenico (W-D) <sup>[20]</sup>, usado na extrapolação do índice de refração na região de forte absorção, segundo o procedimento descrito no item (D) do capítulo 3. Observamos na figura 4.12 que o índice de refração aumenta com a pressão de  $H_2$  em toda a região espectral analisada. Esse comportamento discorda totalmente dos resultados apresentados na figura 2.11 (cap.2), onde se vê que o índice de refração do Si-a é alto sem hidrogenação, maior do que o valor do silício cristalino, e que diminui gradativamente com o aumento da pressão de hidrogênio, na medida que se forma a liga  $Si_{1-x}H_x$ . Em nosso material, entretanto, detectamos a presença de oxigênio em concentrações comparáveis ao hidrogênio e com forte dependência com alguns parâmetros do processo. A redução do índice de refração do Si:H-a em consequência da oxidação em filmes porosos, crescidos em altas pressões totais, já foi anteriormente observada <sup>[19]</sup>. Em v

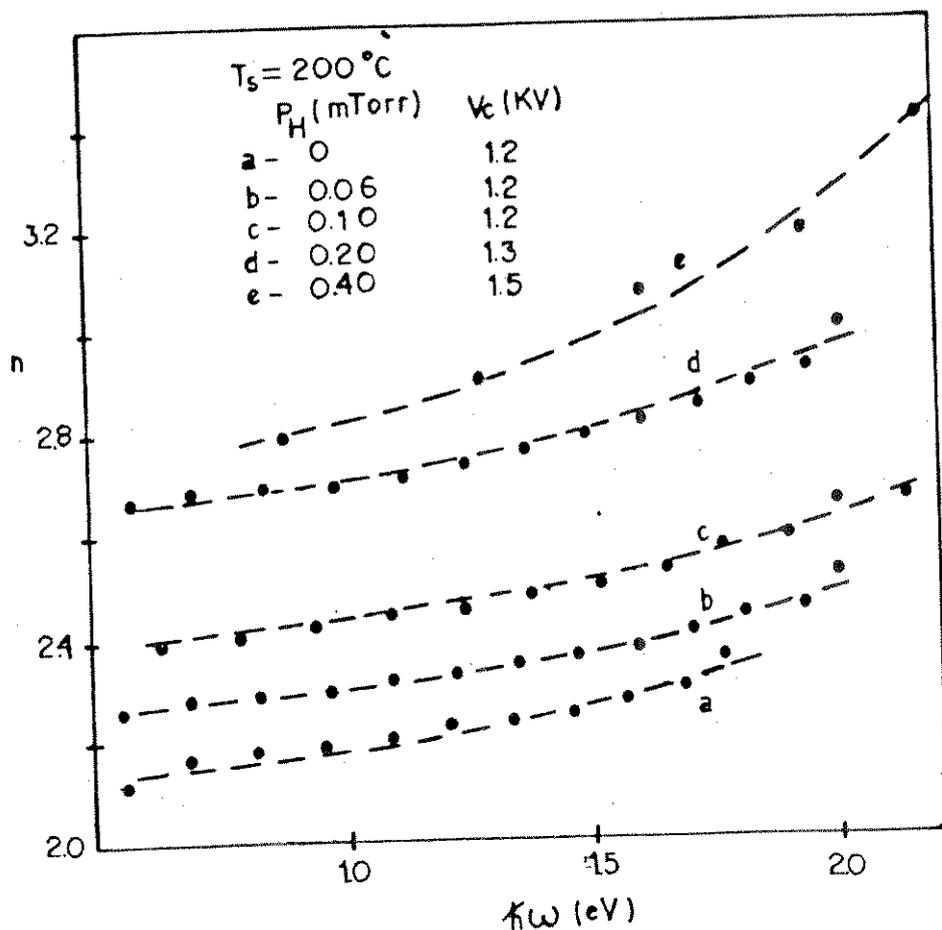


Figura 4.12 - Índice de refração do Si:H-a depositado em diversas pressões de  $H_2$ , em função da energia do fóton. A tensão<sup>2</sup> de polarização do catodo é indicada para cada amostra. O tracejado corresponde ao modelo W-D.

desses fatos, acreditamos que os resultados da figura 4.12, na realidade, refletem a dependência do conteúdo de oxigênio no filme com as condições de deposição, conforme discutido na análise dos dados da tabela 4.1. Para as amostras obtidas com pressões de  $H_2$  até 10 Torr, a pressão total foi mantida constante e, apesar disso, observou-se uma redução no conteúdo de oxigênio nas amostras não hydrogenadas. Isto explica a evolução do índice de refração nas amostras a, b e c. Para pressões de  $H_2$  acima de  $10^{-4}$  Torr, a pressão total diminuiu e a tensão de polarização do catodo aumentou, de modo

que os filmes obtidos são menos susceptíveis à contaminação e por isso apresentam maior índice de refração por possuírem menor conteúdo de oxigênio. O comportamento observado na figura 4.13 para a dependência com a temperatura, pode ser explicado com a mesma argumentação, desde que, como constatamos pela absorção no infravermelho, o conteúdo de oxigênio incorporado nos filmes diminuiu com o aumento da temperatura de deposição.

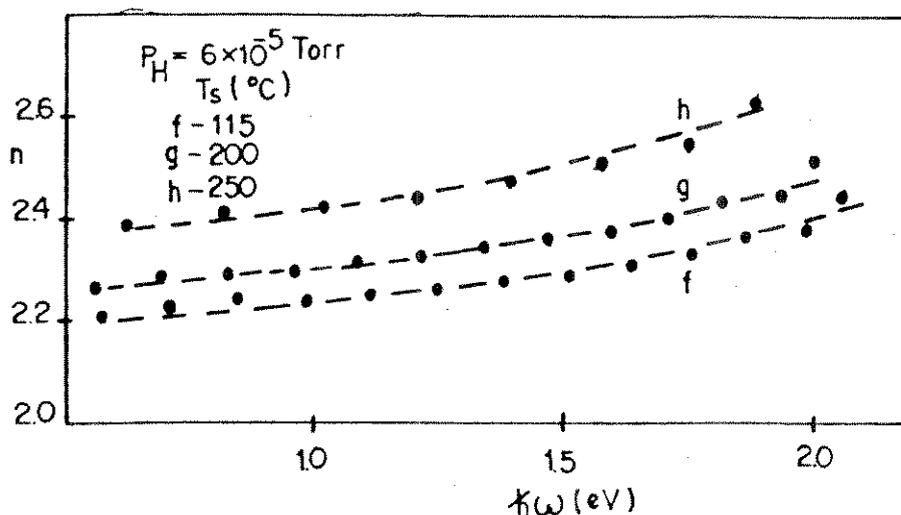


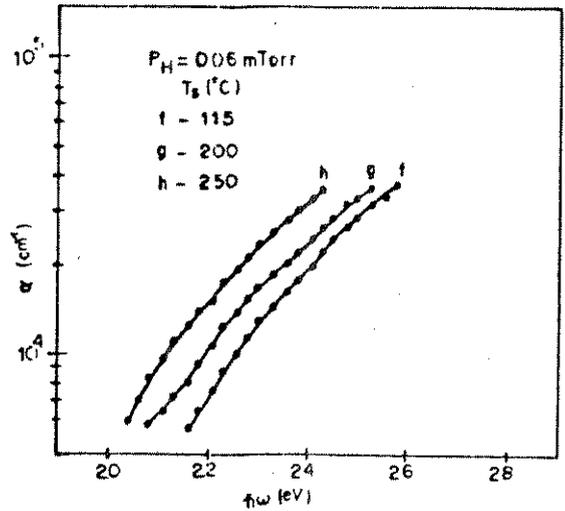
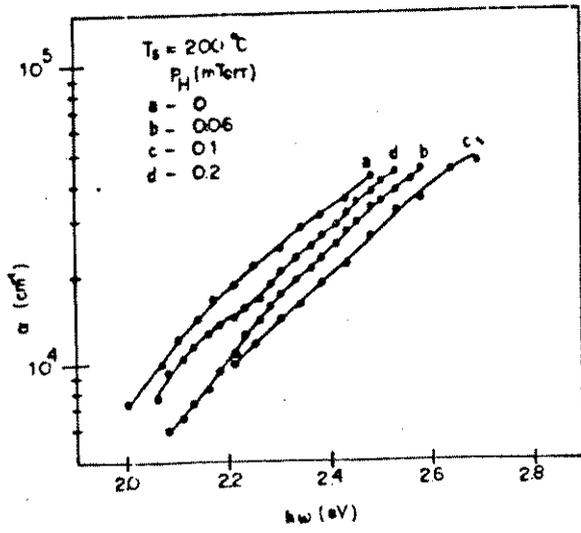
Figura 4.13 - Índice de refração do Si:H-a como função da energia do fóton para filmes depositados em temperaturas diferentes.

A figura 4.14 mostra o coeficiente de absorção como função da energia do fóton na região da borda principal de absorção óptica do Si-a, obtido da análise dos espectros de transmissão nessa região para amostras depositadas nas pressões de  $H_2$  de 0 a 0.2 mTorr a uma temperatura constante de 200 °C e com a temperatura variando na faixa de 115 a 250 °C a uma pressão de  $H_2$  constante de 0.06 mTorr. O deslocamento da borda de absorção para energias maiores com o aumento da pressão de  $H_2$  até  $10^{-4}$  Torr, pode ser atribuído à redução da densidade de estados eletrônicos nos prolongamentos das bandas

condução e valência, com a incorporação de hidrogênio nos defeitos de coordenação da rede amorfa. Entretanto, acreditamos que o oxigênio presente no material está contribuindo para esse efeito. Alguns resultados publicados por Cutrera et al.<sup>(16)</sup>, demonstram que o oxigênio incorporado em filmes porosos também provoca redução na densidade de spins e alargamento do "gap" óptico do Si-a. A absorção no filme obtido na pressão de H<sub>2</sub> de 0.2 mTorr não segue a tendência observada nas demais amostras, o que pode significar que o conteúdo de hidrogênio nesse caso (d) é menor que nas amostras b e c, possivelmente pela mesma razão que levou a amostra 9 na tabela 4.1 a apresentar uma concentração anormalmente baixa de hidrogênio.

Embora o conteúdo de hidrogênio em nossas amostras tenha aumentado com o aquecimento do substrato, vemos que a borda de absorção óptica deslocou-se para energias menores com o aumento da temperatura de deposição. Essa aparente inconsistência, contudo, pode estar refletindo a variação da concentração de oxigênio incorporado nessas amostras, que, como observamos na tabela 4.1, diminuiu na proporção muito maior do que o aumento da concentração de hidrogênio.

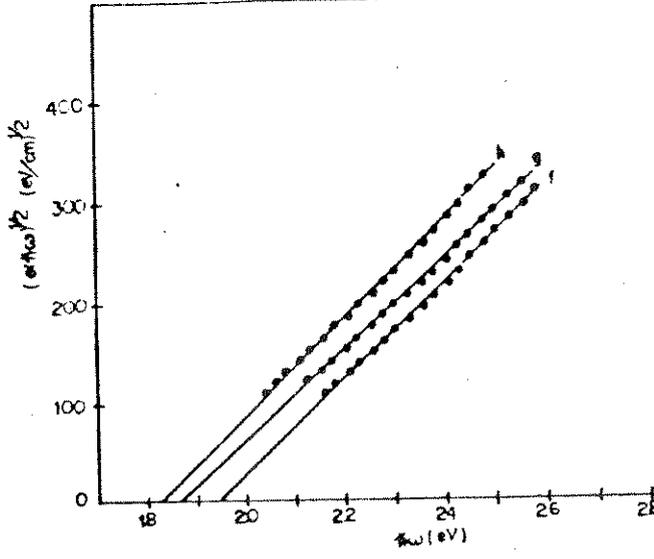
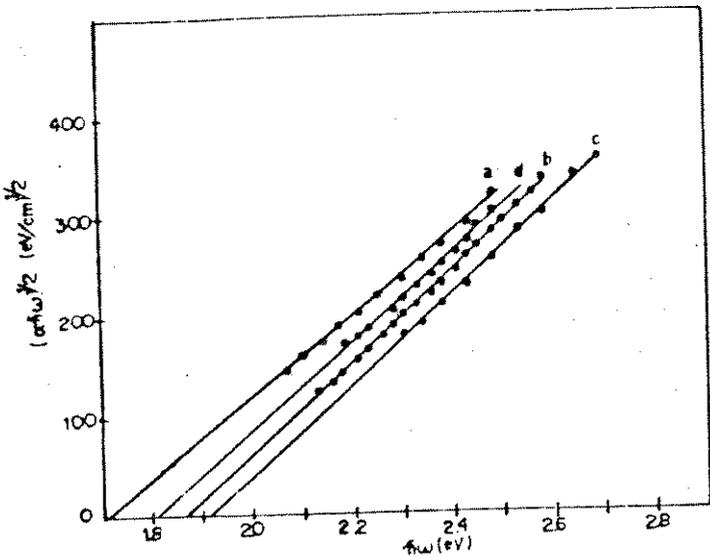
Na figura 4.15 os resultados anteriores são apresentados no formato que permite determinar o "gap" óptico das amostras, segundo o modelo representado pela equação 1.10 (cap.1). A tendência aproximadamente linear de  $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$  em função de  $\hbar\omega$  corrobora a hipótese de distribuição parabólica de densidade de estados em todas as bordas de mobilidade das bandas de valência e condução. O valor extrapolado de  $\hbar\omega$  para o qual  $\alpha$  se anula é, por definição, o "gap" óptico do material. Tais valores, para nossas amostras, são consideravelmente maiores que os resultados equivalentes mostrados na figura 2.7 (cap.2)<sup>(12)</sup>, o que deve ser consequência do alto conteúdo



(a)

(b)

Figura 4.14 - Comportamento do coeficiente de absorção na região do "gap" óptico de filmes de Si:H-a depositados em várias pressões de H<sub>2</sub> (a) e temperaturas diferentes (b).



(a)

(b)

Figura 4.15 - Comportamento de  $(\alpha h\omega)^{1/2}$  em função de  $h\omega$  para as amostras (a) a, b, c e d da figura 4.14(a) e (b) f, g e h da figura 4.14(b).

de oxigênio em nossos filmes e da maior eficiência de hidrogenação n baixas velocidades de deposição que usamos.

### G) CONDUTIVIDADE E ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A condutividade elétrica é a propriedade do Si:H-a que mais sensibilidade apresenta às mudanças na estrutura eletrônica do material, sendo, portanto, muito sensível às condições de deposição que afetam a estrutura e a composição da liga. Adicionalmente, por ser a propriedade de maior influência no desempenho de dispositivos eletrônicos, por exemplo transistor de filme fino, é evidente que sua caracterização em função das condições de deposição é de vital importância para a obtenção de material de qualidade. Conforme discutimos no capítulo 1, a qualidade do Si:H-a está associada ao seu comportamento como semicondutor, o que automaticamente exige que a sua condutividade seja ativada e que sua energia de ativação esteja relacionada à extensão de seu "gap" de mobilidade.

A melhoria da qualidade do Si-a com a hidrogenação é um fato bastante conhecido, já tendo sido amplamente divulgado. Nós também observamos tal efeito em nosso material. A figura 4.16 apresenta a condutividade como função da temperatura para amostras depositadas sob diversas pressões de hidrogênio. A dependência linear do logaritmo da condutividade com o inverso da temperatura demonstra o comportamento de semicondutor do material, sendo que a energia de ativação ( $E_a$ ) para cada amostra é obtida da inclinação da reta correspondente. É nítido o aumento da energia de ativação acompanhado pelo decréscimo da condutividade em temperatura ambiente por várias ordens de grandeza com o aumento da pressão de  $H_2$  até  $10^{-4}$  Torr. Este comportamento é atribuído à redução na densidade de estados localizados nos prolongamentos das bandas de valência e condução, com a incorporação de hidrogênio nos defeitos de coordenação da rede de Si-a ("dangling bonds"). Além de eliminar os "spins desemparelhados" que atuam co

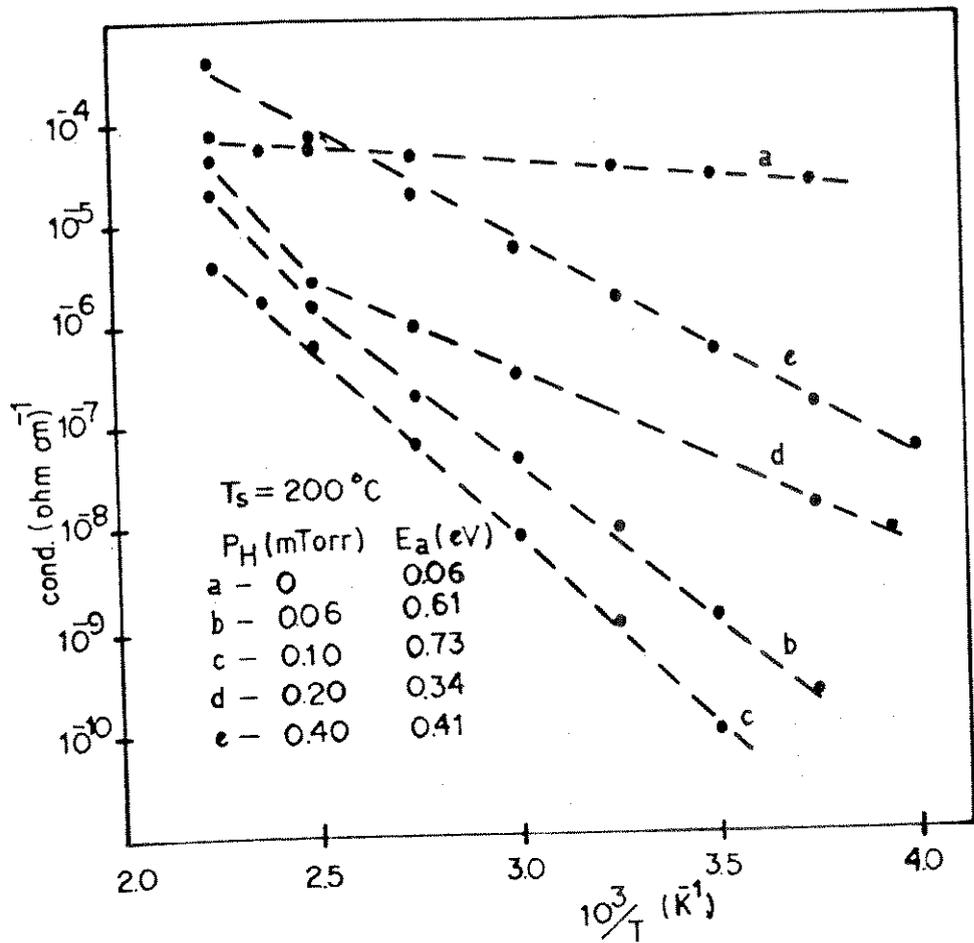


Figura 4.16 - Dependência da condutividade do Si:H-a com a temperatura para amostras depositadas em diversas pressões diferentes de  $\text{H}_2$ .

defeitos eletronicamente ativos, a presença do hidrogênio no material reduz o número médio de coordenação do átomo de Si, contribuindo para diminuir a tensão estrutural da rede amorfa ("stress"). Como resultado, diminui a contribuição do mecanismo de transporte por tunelamento entre estados localizados ("hopping conduction") no "gap" de mobilidade, proporcionando redução na condutividade em temperatura ambiente e aumento da energia de ativação. Outro efeito da hidrogenação, que não é evidente a partir da medida de condutividade, mas que ocorre paralelamente com a redução na densidade de "dangling bonds", é o aumento na sensibilidade do material à dopagem e à indução

de cargas por efeito de campo, o que é atribuído à redução na densidade de estados localizados profundos ao nível da energia de Fermi.

A deterioração da qualidade do material para pressões de  $H_2$  acima de  $10^{-4}$  Torr já foi observada no comportamento da borda de absorção óptica e está relacionada, possivelmente, à variação da pressão total e tensão de polarização do alvo que ocorreu na deposição dessas amostras, conforme foi explicado anteriormente. Entretanto, salientamos que, se fossem mantidas constantes as demais condições de deposição, seria esperado uma melhora gradual da qualidade do filme com o aumento da pressão de  $H_2$  até pressões muito maiores que os valores que usamos, de acordo com dados publicados<sup>(a)</sup>. Por outro lado é importante observar que o comportamento da amostra c, nosso melhor resultado nas condições de deposição que usamos, é "comparável" aos melhores resultados obtidos em outros estudos, inclusive para materiais provenientes da silana ("glow discharge").

Até aqui temos considerado unicamente o efeito do hidrogênio na condutividade, mas devemos lembrar que nosso material é caracterizado por altas concentrações de oxigênio, sendo legítimo atribuir-lhe, pelo menos por hipótese, alguma importância em nossos resultados. Cutrer et al<sup>(16)</sup>, observaram que a oxidação de amostras depositadas por "sputtering" em altas pressões de Ar produziu um aumento na condutividade em temperatura ambiente enquanto não houve variação significativa na energia de ativação. Esse comportamento foi associado a um aumento na condutividade superficial, atribuída à formação de uma camada de acumulação induzida pela presença do oxigênio nas superfícies internas dos poros no filme. Contudo, registrou que outros autores observaram um comportamento oposto da condutividade

temperatura ambiente para filmes depositados por "rf sputtering". Desde que não estamos aptos a resolver essa questão a partir dos dados disponíveis, admitimos simplesmente que as retas da figura 4.16 podem estar deslocadas verticalmente em relação aos resultados que obteríamos para o material não oxidado, apesar de não conhecermos o sentido do deslocamento a priori.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos e discutimos alguns resultados relativos à recuperação de um antigo equipamento de deposição de filmes finos por "RF sputtering" e a sua utilização na obtenção de filmes de Si:H-a. O desempenho do sistema, após sua restauração, mostrou limitado principalmente pelas possibilidades estreitas de variação de alguns dos principais parâmetros do processo, embora tais limitações não tenham comprometido seriamente o objetivo de relacionar as propriedades finais dos filmes às condições de deposição, visando a obtenção de material de qualidade.

As propriedades dos nossos filmes de Si:H-a se mostraram fortemente dependentes das condições de deposição, podendo ser variadas dentro de intervalos relativamente amplos com o ajuste de alguns parâmetros do processo. A estrutura e composição da película apresentou grande sensibilidade às variações nas pressões de Ar e H<sub>2</sub>, temperatura do substrato e tensão de polarização do catodo. Sob certas condições desses parâmetros, os filmes depositados sofreram forte incorporação de oxigênio, havendo evidências de que o mesmo se originou da exposição à atmosfera posteriormente à deposição. Nesse caso constatou-se a presença de muitas estruturas moleculares diferentes na rede atômica, envolvendo o silício, o hidrogênio e o oxigênio. A hidrogenação promoveu melhoria considerável nas propriedades eletrônicas do material, sendo verificado que os filmes hidrogenados apresentam maior "gap" óptico e energia de ativação da condutividade. O oxigênio incorporado dominou o comportamento do índice de refração, interferiu com relativa intensidade na absorção óptica, mas não detectada grande influência na condutividade. Nosso filme de me

resposta elétrica e óptica apresentou um "gap" óptico aproximadamente 1.9 eV, condutividade elétrica em 300 K menor do que  $10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$  e energia de ativação de 0.73 eV. Tais valores são comparáveis aos resultados correspondentes para filmes obtidos por plasma-CVD ("glow discharge"). Em vista disso, é possível concluir que esse filme deve possuir uma densidade de estados localizados no "gap" e de mobilidade suficientemente baixa para permitir o seu uso como camada ativa de um TFT.

Finalmente, com base nessas observações e em outros estudos realizados por diversos autores, acreditamos que o processo de pulverização catódica com excitação por rádio frequência é viável para a obtenção de Si:H-a de qualidade, exigindo apenas que se manipule adequadamente os principais parâmetros do processo, visando obter filmes suficientemente hidrogenados e homogêneos estruturalmente. Com a otimização necessária, tais materiais apresentam características semelhantes àqueles provenientes da decomposição da silana, e podem ser usados na construção de dispositivos eletrônicos de bom desempenho.

## REFERÊNCIAS

- 1 - D. Adler (1987), em "Physical Properties of Amorphous Materials", pag.5, (D. Adler, B.B. Schwartz, M.C. Steele, eds.).
- 2 - W.E. Spear (1988), "Amorphous Silicon and Related Materials", pag.721, (H. Fritzsche, ed.).
- 3 - M.J. Thompson (1984), "Topics in Applied Physics", vol.55, pag.119, (J.D. Joannopoulos e G. Lucovsky, eds.).
- 4 - P.J. Zanzuchi (1984), " Semiconductors and Semimetals", vol 21 B, pag.113, (J.I. Pankove, ed.).
- 5 - M.H. Brodsky, M. Cardona and J.J. Cuomo, Physical Review B, vol.16, Nº 8, pag.3556 (1977).
- 6 - G. Lucovsky et al, Physical Review B, vol.28, Nº 6, pag.3225 (1983).
- 7 - C.J. Fang et al, Journal of Non-Crystalline Solids, Nº 35 e 36, pag.255 (1980).
- 8 - Quick Reference Manual for Silicon Integrated Circuit Technology. ( W.E. Beadle, J.C.C. Tsai, R.D. Plummer, eds. ) (John Wiley & Sons).
- 9 - K. Takahashi and M. Konagai, "Amorphous Silicon Solar Cells", (North Oxford Academic) 1986.
- 10 - B. Chapman (1980), "Glow Discharge Processes", cap.4 e 5, (John Wiley & Sons).
- 11 - T.D. Moustakas (1984), "Semiconductors and Semimetals", vol. 21 A, pag.55, (J.I. Pankove, ed.).
- 12 - E.C. Freeman and W. Paul, Physical Review B, vol.20, Nº 2,

- pag.716 (1979).
- 13 - D. Kaplan (1984), "Topics in Applied Physics", Vol.55, pag.177, (J.D. Joannopoulos e G. Lucovsky, eds).
  - 14 - W.E. Spear and P.G. LeComber (1984), "Topics in Applied Physics", Vol.55, Pag.63, (J.D. Joannopoulos e G. Lucovsky, eds.).
  - 15 - M. Konagai, Technical Digest of International PVSEC-3, Tokyo, Japan, (1987), pag.79.
  - 16 - A.K. Batabyal et al, Thin Solid Films, 112 (1984), pag.51.
  - 17 - W.T. Pawlewicz, Journal of Applied Physics, 49(11) novembro 1978, pag.5595.
  - 18 - J.C. Manifacier, J. Gasiot and J.P. Fillard, Journal of Physics, vol.9, pag.1002 (1976).
  - 19 - J.I. Cisneros et al. artigo não publicado.
  - 20 - S.H. Wemple and DiDomenico Jr., Physical Review B, vol.3, Nº4, pag.1338 (1971).
  - 21 - T.A. Heppell, Vacuum, vol.37, Nº 8/9, pag.593 (1987).
  - 22 - R.R. Koropecski et al, Journal of Non-Crystalline Solids, Nº 74, pag.11 (1985).
  - 23 - M. Cutrera et al, Journal of Applied Physics, Nº 58 (11), pag.4251 (1985).