

Instituto de Física Gleb Wataghin

SILÍCIO AMORFO NITROGENADO E HIDROGENADO PARA  
APLICAÇÕES FOTOVOLTÁICAS

Autor: ANGEL FIDEL VILCHE PEÑA

Orientador: Renê Brenzikofer

OUTUBRO - 84

*Este exemplar  
corresponde a reedição  
final da tese defendida  
pelo aluno Angel Fidel  
Vilche Peña e aprovada  
pela comissão julgadora*

*31 outubro 1984*

*Brenzikofer*

Tese apresentada ao Instituto de  
Física "Gleb Wataghin", para  
obtenção do título de Mestre  
em Física.

UNICAMP - CAMPINAS

A minha esposa

Maria Angelica Sepulveda

e meus filhos Alfredo e Denise.

## A G R A D E C I M E N T O S

- Ao meu orientador Renê Brenzikofer, pela orientação, incentivo e proporcionar condições para a realização deste trabalho;
- Ao Francisco Marques pela sua colaboração na revisão do texto desta tese;
- Ao Cesar Constantino, pelo equipamento de caracterização por ele construído;
- Ao Paulo Santos, pelas modificações no adaptador de impedâncias
- A Cassia do Instituto de Química, pelos espectros de transmitância;
- e a todos que colaboraram.

Este trabalho, faz um estudo dos compostos de silício-nitrogênio obtidos por descarga luminescente RF em atmosfera de silano e nitrogênio.

Nos primeiros capítulos, são mostrados os métodos de crescimento dos filmes de silício-nitrogênio e descrito com grande detalhe o equipamento de descarga luminescente construído para o crescimento destes filmes, assim como o procedimento utilizado na formação dos compostos para obter uma boa reprodutibilidade nas suas características.

Os parâmetros estudados no crescimento dos filmes foram a potência RF (15 W, 67 W e 183 W) e o conteúdo de silano na atmosfera de trabalho (74%, 62%, 48% e 29%).

Um estudo sobre a posição dos eletrodos em relação ao substrato foi realizado e revelou uma distância de 6 cm como apropriada para a obtenção de filmes de compostos de silício-nitrogênio com melhor qualidade do filme e determinação dos parâmetros ópticos dos mesmos.

A caracterização óptica dos filmes foi feita através do estudo da transmitância do filme (tirado de um espectrofotômetro). A análise dos espectros, com a ajuda de um programa de computação, inclui a aplicação de diferentes modelos físicos (índice de refração, gap óptico, índice de refração do substrato, etc).

É mostrado também o equipamento empregado na caracterização elétrica dos filmes. Medidas de condutividade elétrica em função da temperatura são utilizadas para determinar a energia de ativação (e o nível de Fermi).

Resultados sobre a velocidade de crescimento, índice de refração, gap óptico, energia de ativação e a evolução da densidade de estados perto das bandas estão apresentados.

Este trabalho mostra que é possível crescer diversos tipos de compostos silício-nitrogênio, com características que vão desde o silício amorfo até o nitreto de silício  $\text{Si}_3\text{N}_4$

INTRODUÇÃO . . . . .	1
----------------------	---

## CAPITULO I

1.0	CRESCIMENTO DOS FILMES DE COMPOSTOS SILÍCIO-NITROGÊNIO . . . . .	4
1.1	MÉTODOS DE CRESCIMENTO DOS COMPOSTOS DE Si-N . . . . .	4
1.1.1	SPUTTERING . . . . .	4
1.1.2	O MÉTODO DE DESCARGA LUMINESCENTE . . . . .	6

## CAPITULO II

2.0	TECNICA EMPREGADA PARA O CRESCIMENTO DOS FILMES SI-N	8
2.1	O REATOR . . . . .	8
2.2	O SISTEMA DE POTÊNCIA RF . . . . .	10
2.3	O SISTEMA DE CONTROLE DE GASES . . . . .	11
2.4	O SISTEMA DE EXTRAÇÃO DOS GASES . . . . .	12
2.5	PARAMETROS DE CRESCIMENTO DOS FILMES DE COMPOSTOS Si-N . . . . .	12
2.6	ESTUDO DA POSIÇÃO DOS ELETRODOS NO REATOR DE DESCARGA LUMINISCENTE . . . . .	13
2.7	PROCEDIMENTO PARA A OBTENÇÃO DOS FILMES DE Si-N	17

## CAPITULO III

3.0	CARATERIZAÇÃO DOS FILMES DE SI-N . . . . .	21
3.1	PROGRAMA PARA CALCULO DE TRANSMITÂNCIA . . . . .	21
3.2	ANALISE DA CURVA DE TRANSMITANCIA . . . . .	25
3.2.1	REGIÃO TRANSPARENTE . . . . .	26
3.2.2	REGIÃO DE FORTE ABSORÇÃO . . . . .	28
3.2.3	REGIÃO INTERMEDIARIA . . . . .	29

3.2.4	INDICE DE REFRAÇÃO DO SUBSTRATO. - . . . . .	30
3.3	OPERAÇÃO DO PROGRAMA . . . . .	30
3.4	CARATERIZAÇÃO ELETRICA . . . . .	31
3.4.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL . . . . .	31

#### CAPITULO IV

4.0	ANALISE DOS RESULTADOS . . . . .	36
4.1	VELOCIDADE DE CRESCIMENTO . . . . .	36
4.2	INDICE DE REFRAÇÃO . . . . .	39
4.3	GAP DE ENERGIA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO . . . . .	43
4.4	O PARAMETRO B . . . . .	45
4.5	A CONSTANTE $\sigma_0$ . . . . .	47
4.6	A INTEGRAL URBACH . . . . .	49
4.7	CONCLUSOES . . . . .	51

BIBLIOGRAFIA . . . . .	53
------------------------	----

Um dos interesses dos compostos semicondutores amorfos de silício-nitrogênio reside no fato de que características como o gap óptico, o índice de refração, e outros, podem ser predeterminadas através dos parâmetros de crescimento.

Usando métodos de crescimento adequados, estes compostos de silício-nitrogênio podem incorporar hidrogênio contribuindo para a redução da densidade de estados no gap [1-2], permitindo a sua utilização em aplicações fotovoltaicas. Citamos abaixo algumas destas aplicações.

1. - Podem atuar como janelas de entrada de luz e se dopados adequadamente o material passa a ser condutor [3], reduzindo assim a resistência série da célula fotovoltaica.

2. - Como camada antirefletora de células de Silício Amorfo, pois o índice de refração dos compostos silício-nitrogênio pode ser escolhido para cumprir a relação  $n = \sqrt{n(\text{Si})}$  que é usada para calcular os índices de refração para mínima reflexão na interface ar/camada antirefletora/Silício

3. - Como barreira contra a difusão de íons alcalinos [4] e contra umidade ambiente.

Entre os compostos de silício-nitrogênio, o Nitreto de Silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é o mais conhecido na indústria

da Microeletrônica empregado como camada passivante; como barreira contra difusão de Íons alcalinos [5], nos dispositivos que fazem uso de Ga ou GaAs, contra a difusão do Ga [6]; como isolante nos transistores de filme fino, etc.

Os compostos de silício-nitrogênio são preparados por métodos semelhantes aos usados no crescimento de filmes de Silício Amorfo [7-9] introduzindo nitrogênio ou Amônia em proporções apropriadas durante o processo, obtendo-se assim um filme cujas características ópticas (gap óptico, índice de refração) e propriedades elétricas são determinadas pelas condições de crescimento.

Os objetivos deste trabalho são:

-Preparar e implementar o equipamento básico para o crescimento dos compostos silício-nitrogênio. Estes compostos cobrem uma faixa desde o Silício Amorfo (ausência de nitrogênio) até Nitretos de Silício Amorfo (alto conteúdo de nitrogênio);

-Determinar as condições de crescimento, garantindo uma boa reprodutibilidade;

-Caracterizar os materiais optica e eletricamente, relacionando as qualidades e defeitos com as condições de crescimento.

Pela escolha do método (descarga luminescente) e dada a extensão dos parâmetros, limitaremos

este estudo a 2 parâmetros relevantes: . potência de Radiofrequência e composição da atmosfera de trabalho ( $\text{SiH}_4$  e  $\text{N}_2$ ). Outros parâmetros importantes como a temperatura, polarização contínua, posição dos eletrodos, etc, serão mantidos fixos e determinados por experiências preliminares ou usando valores publicados na literatura.

## CAPÍTULO 1

### 1.0 CRESCIMENTO DOS FILMES DE COMPOSTOS SILÍCIO-NITRIGÊNIO

#### 1.1 MÉTODOS DE CRESCIMENTO DOS COMPOSTOS DE Si-N

Os filmes de compostos amorfos de silício-nitrogênio, devem conter uma quantidade de hidrogênio para compensar a alta densidade de estados no gap devido principalmente às ligações livres (dangling bonds) permitindo o uso deste material para aplicações fotovoltaicas. Esta condição exclui o uso de técnicas como CVD e pirolisis pois estas técnicas envolvem altas temperaturas no crescimento, reduzindo assim a incorporação de hidrogênio.

As duas principais técnicas disponíveis para o crescimento de Filmes de Silício Nitrogenado e Hidrogenado são: o "Sputtering" e a Descarga Luminescente (Glow Discharge). Estas duas técnicas serão analisadas com mais detalhes.

##### 1.1.1 SPUTTERING -

Esta técnica consiste no bombardeamento de um alvo, composto do material que se deseja depositar, com íons de um gas. Através de um proceso de troca de momenta, átomos ou conjuntos de átomos atingem e ficam depositados sobre um substrato aquecido a uma temperatura apropriada (normalmente entre 200 C a 400 °C). Na Fig 1 esta mostrado

um esquema de um reator de Sputtering indicando as partes principais.

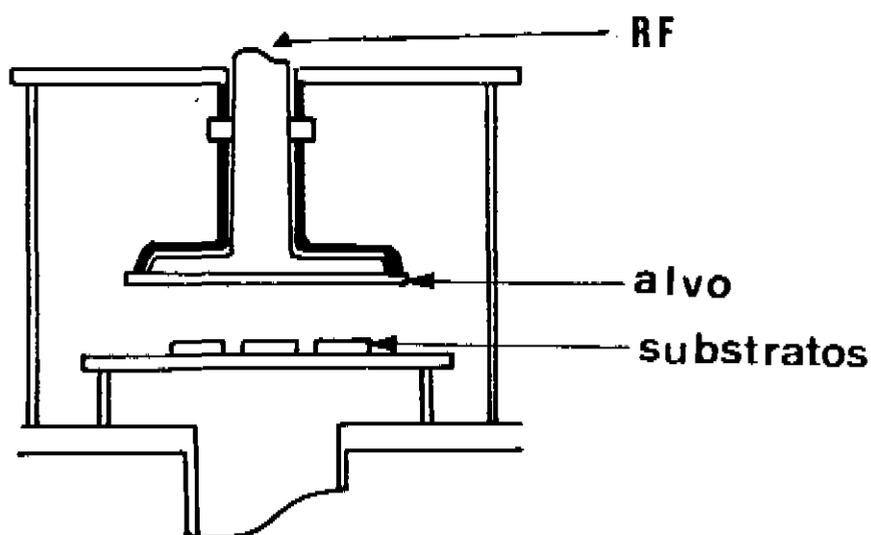


Fig. 1. Desenho esquemático de um reator de "sputtering".

Os gases normalmente usados são: Argônio, nitrogênio, hidrogênio, e como alvo é usado Silício Cristalino, policristalino ou compostos de silício-nitrogênio (como o Nitreto de Silício, por exemplo). Um campo de radio frequência pode ser usada para produzir os íons e acelerá-los.

Os parâmetros fundamentais deste método são: a potência RF, a pressão parcial dos gases, o tipo de gás empregado, a razão dos fluxos dos gases e a temperatura do substrato.

Quando o gás amônia é usado na atmosfera de trabalho, pequenas quantidades de água são detectadas nos filmes provavelmente devidas ao oxigênio presente ou no gás

de trabalho ou na atmosfera residual [10]. O maior problema dos filmes crescidos por Sputtering, é a presença de uma alta densidade de defeitos produzidos no filme associados a uma rede de microporos formados durante o crescimento do filme [11].

### 1.1.2 O METODO DE DESCARGA LUMINESCENTE -

A decomposição do silano ( $\text{SiH}_4$ ) pela ação da descarga luminescente RF, e a excitação dos outros gases presentes permitem formar compostos de silício-nitrogênio com diferentes conteúdos de nitrogênio dependendo dos fluxos dos gases reagentes, potência RF e temperatura do substrato.

Na Fig 2 estão mostrados vários tipos de reatores que podem ser usados no crescimento de compostos de silício-nitrogênio por este método.

O acoplamento RF pode ser Indutivo (a) ou Capacitivo (b e c), e no caso capacitivo (b) a descarga luminescente pode ser provocada usando uma fonte DC.

Em todos estes reatores, é possível aplicar uma polarização a um contraeletrodo situado na frente do substrato. Estudos feitos sobre a polarização [12], mostram que podemos discriminar o tipo de composto que vai predominar na amostra. Este método tem sido usado em crescimentos de filmes de Silício amorfo [13], assim como em outros tipos de compostos [14].

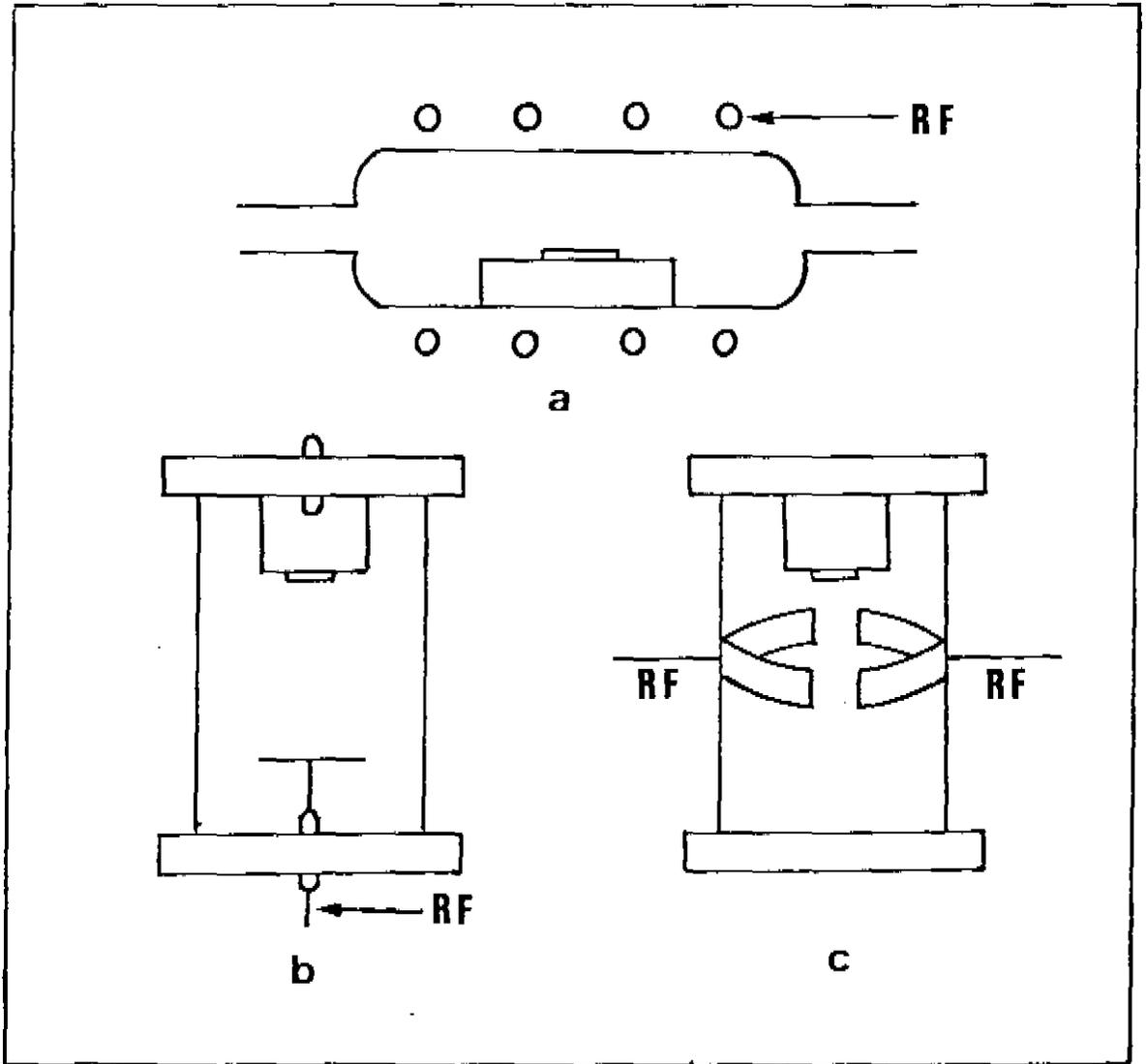


Fig. 2. Reactores de descarga luminescente: a) tipo indutivo e b) e c) tipo capacitivo.

## 2.0 TÉCNICA EMPREGADA PARA O CRESCIMENTO DOS FILMES SI-N

Nossos filmes foram crescidos usando um aparelho semelhante ao mostrado na Fig 2c. Descreveremos com mais detalhes as partes do equipamento.

O equipamento usado nesta pesquisa, foi inteiramente desenhado e construído no Laboratório de Conversão Fotovoltáica da Unicamp. A Fig 3 mostra um esquema do equipamento.

Podemos distinguir no equipamento as seguintes partes:

1. - O reator
2. - O sistema de controle de potência RF
3. - O sistema de controle dos fluxos dos gases
4. - O sistema de extração dos gases residuais

## 2.1 O REATOR

Consiste em um cilindro de Pyrex de 20 cm de diâmetro por 40 cm de altura, colocado entre duas flanges de aço. Na flange inferior, encontra-se a entrada de gases e uma chapa furada, também de aço, para espalhar os gases de entrada. Esta chapa fica isolada eletricamente da flange e ligada, através de passantes, a uma fonte de tensão de +100 volt.

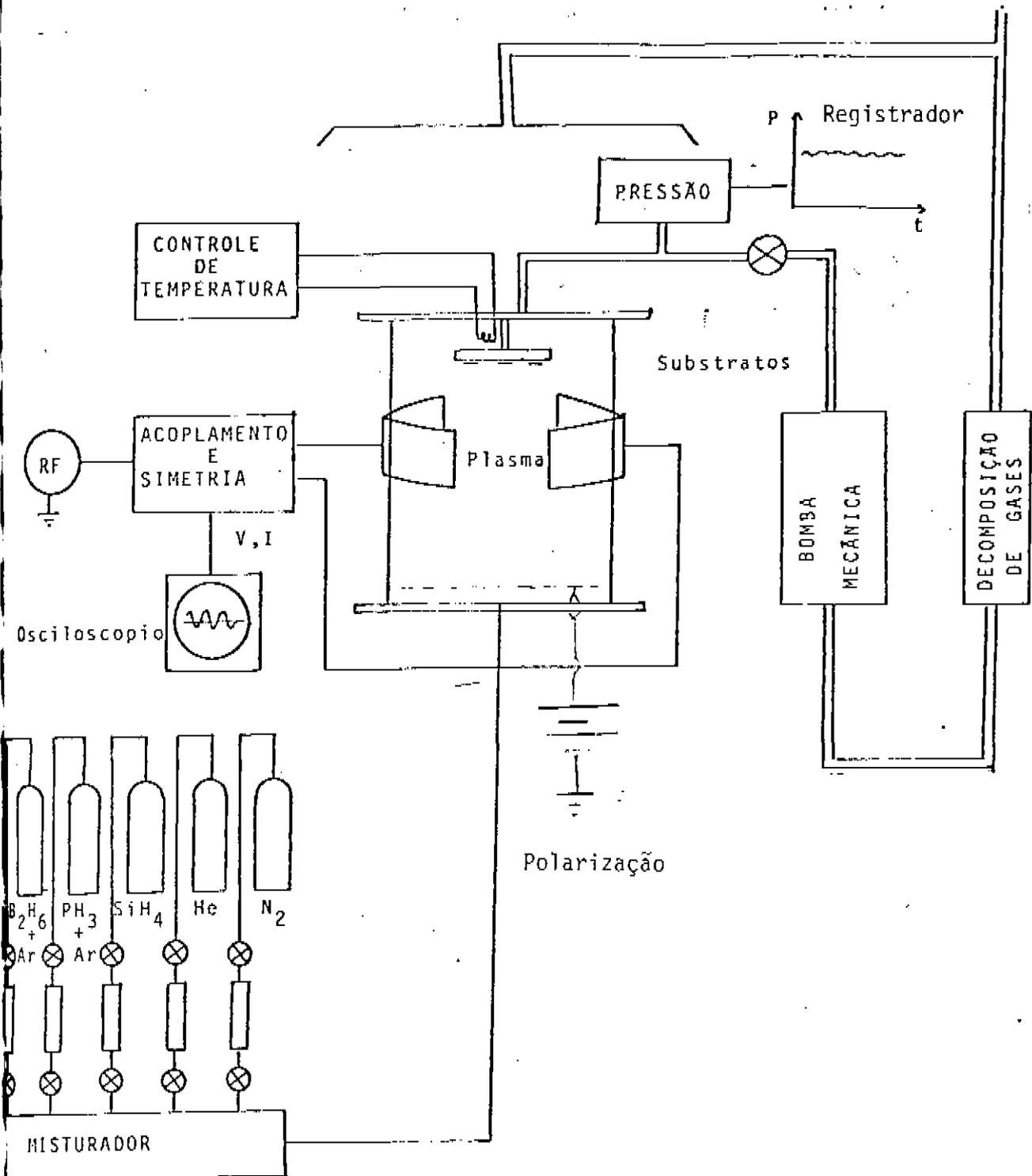


Fig. 3. Equipamento de "glow discharge" utilizado no crescimento de filmes de compostos silício-nitrogênio.

Na flange superior encontra-se a saída de gases, o porta-substrato aterrado com o forno aquecedor e um termopar de cromel-alumel. A temperatura do forno é mantida constante por meio de um controlador de temperatura (Pirotex mod a) ligado em serie com um auto-transformador variac.

Um medidor de vácuo Pirani Edwards Mod 10 encontra-se na parte superior da flange do reator e é ligado a um registrador x-t que monitora continuamente a pressão antes, durante e depois do crescimento do filme. Sob o forno e em contato térmico com ele, encontram-se os substratos localizados num suporte com capacidade de segurar até seis substratos, cinco dos quais com forma quadrada de 1 polegada de aresta, e um pequeno espaço para colocar silício cristalino ou outro cristal empregado para caracterizacoes especificas(raman, IV, etc).

Envolvendo parte do reator, encontram-se os eletrodos em forma de capacitor semicilíndrico, que alimentados por um sinal RF de potência excitam o plasma. Este sistema de eletrodos, está montado sobre um pino vertical que permite regular a altura em qualquer posição entre as flange superior e inferior modificando assim a posição onde é gerado o plasma em relação aos substratos.

## 2.2 O SISTEMA DE POTÊNCIA RF

Este consiste basicamente num gerador RF (Politron Mod P25) com potência nominal de 2500 W e trabalhando como gerador classe C, numa frequência de 10 MHz

com pulsos modulados com 60 Hz. Na sua saída, um sistema acoplador de impedância permite a transferência de potência aos electrodos e ao plasma. As tensões aplicadas aos dois electrodos estão em oposição de fase.

Este acoplador está equipado com divisores de tensão e transformadores que, monitorados através de um osciloscópio de dois canais, permitem a determinação da tensão, corrente e fase, do sinal fornecido a cada um dos electrodos. Usando um sistema de capacitores variáveis incorporados no acoplador e um osciloscópio, podemos em todo instante, simetrizar os sinais RF aplicados nos electrodos e corrigir as flutuações que vierem a acontecer, mantendo constante a potência RF injetada e garantindo a reprodutibilidade do plasma.

### 2.3 O SISTEMA DE CONTROLE DE GASES

Os gases empregados são silano ( $\text{SiH}_4$ ) e nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), ambos de qualidade Semicondutora fornecidos pela Mattheson.

Toda a linha de distribuição é feita de tubos de aço inoxidável 316. Na saída dos reguladores de pressão, encontram-se os fluxômetros (fornecidos pela Union Carbide), e suas saídas estão conectadas a um misturador de gases que alimenta o reator. Os fluxômetros são calibrados (em SCCM) na fábrica usando gas nitrogênio ou ar, tendo as suas saídas na pressão atmosférica. Por esta razão, foram recalibrados por nós em função do tipo de gás empregado e das condições

de pressão durante o crescimento.

## 2.4 O SISTEMA DE EXTRAÇÃO DOS GASES

Consiste em uma bomba mecânica Edwards Mod EM 8 ligada a parte central da flange superior do reator por meio de uma conexão sanfonada para evitar a transmissão de vibrações ao reator. Na saída da bomba os gases residuais, em particular o silano, são descompostos em um forno aquecido a 650 °C antes de serem eliminados por um sistema separado de exaustão.

## 2.5 PARÂMETROS DE CRESCIMENTO DOS FILMES DE COMPOSTOS Si-N

Como foi mencionado antes, dos parâmetros que intervêm no crescimento de compostos silício-nitrogênio usando descarga luminescente no reator descrito na seção anterior, só estudaremos o efeito da potência RF e a composição da atmosfera de trabalho, após ter definida a posição dos eletrodos. Outros parâmetros importantes serão mantidos fixos.

Os parâmetros são:

1. potência RF, variável de 15 W a 183 W.
2. Composição da atmosfera de trabalho. Variável  $\frac{[SiH_4]}{[SiH_4] + [N_2]}$  entre 28% e 74%. Em alguns casos até 100%.
3. Posição dos eletrodos determinada em experiência preliminar (vide 2.6).

4. Temperatura de trabalho. Em nossa pesquisa, usamos 300°C pois a literatura a respeito indica que essa é a temperatura que incorpora uma quantidade de H que assegura boas propriedades eletrônicas, desejáveis nas aplicações fotovoltaicas [15].
5. polarização fixa do contraeletrodo. Estudos completos sobre esta polarização [12] indicam que 100 V é uma polarização adequada (que gera um campo elétrico de 5 V/cm) para obter filmes com maior caráter monohidrogenado.
6. Pressão de trabalho fixa. Para os fluxos escolhidos, a pressão de trabalho mantém-se constante em torno de 0.3 Torr. Se quiséssemos trabalhar com pressões menores, deveríamos diminuir os fluxos dos gases e conseqüentemente as velocidades de crescimento seriam menores. Desta forma o tempo para crescer um filme com a mesma espessura do caso anterior seria maior, o que aumentaria as dificuldades de reprodutibilidade das condições de trabalho.

## 2.6 ESTUDO DA POSIÇÃO DOS ELETRODOS NO REATOR DE DESCARGA LUMINISCENTE

Uma série de seis amostras, foi crescida no reator usando os parâmetros de crescimento definidos acima, mantendo fixos também a potência RF e a concentração de

silano na atmosfera de trabalho, alterando para cada deposição a posição dos eletrodos com respeito ao plano onde esta contida a amostra.

TABELA 2.1

Potência	25 W
% Silano	24%
Pressão	0.3 Torr
Polarização	100 vòlt
Temperatura do substrato	300°C

Na tabela 2.1 mostram-se os parâmetros fixos utilizados no crescimento das amostras.

Na fig 4 mostram-se os resultados para a velocidade de crescimento, onde podem-se reconhecer duas regiões: uma linear, entre  $H = 9$  cm até  $H = 4$  cm e uma de saturação, entre  $H = 3.5$  cm até  $H = 0$  cm. A técnica empregada para a caracterização dos filmes será explicada no Capítulo III.

A parte linear pode ser explicada supondo um processo de desexcitação dos átomos e moléculas durante o percurso entre a criação dos íons e a chegada ao substrato. Assim as velocidades de crescimento dependerão das posições dos eletrodos com respeito ao substrato.

A região de saturação que aparece em posições perto ou a nível do substrato, pode ser explicada pela presença do substrato que está aterrado fazendo, para a radiofrequência, curto-circuito parcial entre os eletrodos, reduzindo a excitação do plasma com uma conseqüente redução da taxa da velocidade de crescimento.

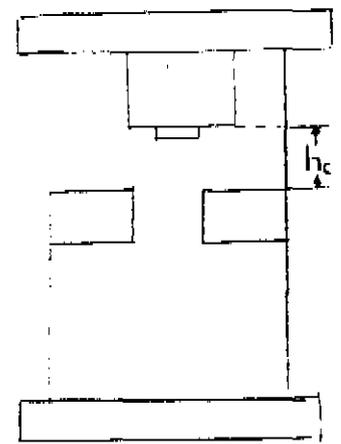
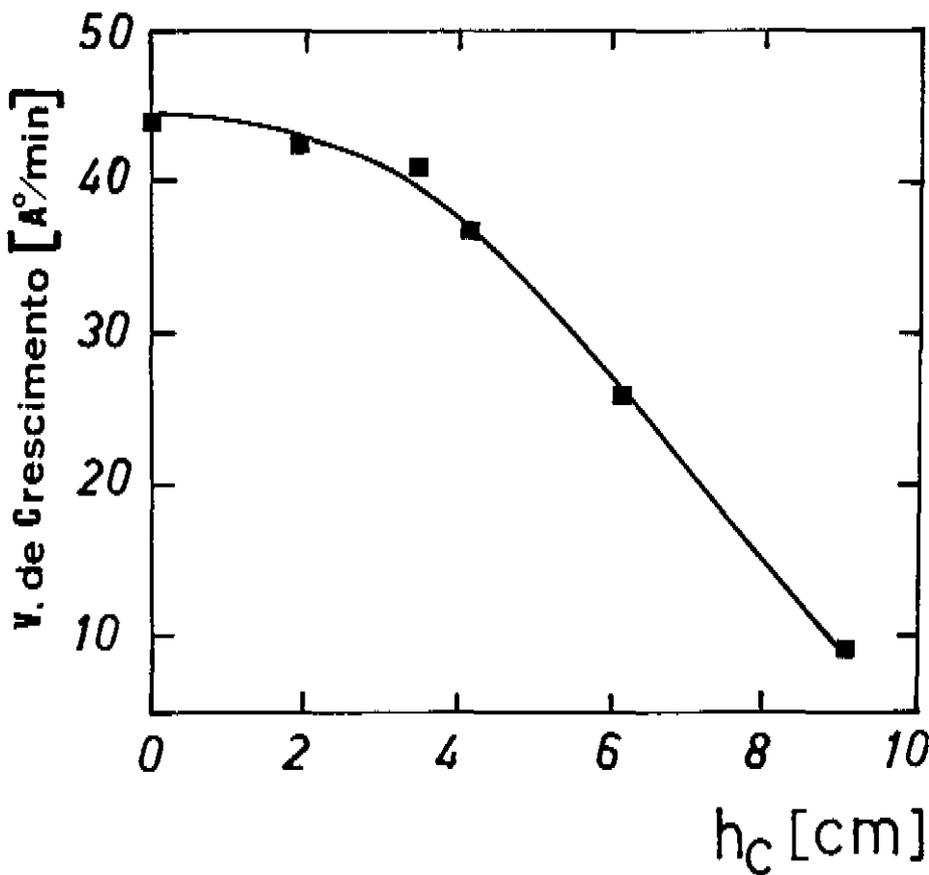


Fig. 4. Velocidade de crescimento em função da distância ao substrato dos eletrodos ( $h_c$ ), mostrando uma região de comportamento linear entre aproximadamente 4 a 9 cm.

O filme formado em posições próximas ao

substrato fica exposto ao bombardeio dos íons da descarga produzidas em um processo semelhante ao Sputtering o que pode explicar o caráter rugoso e opaco dessas amostras, dificultando a caracterização. Isto pode ser confirmado com o gráfico da Fig 5 do índice de refração em função da posição dos eletrodos. Em posições próximas ao substrato, a dispersão nos valores do  $n$  é maior.

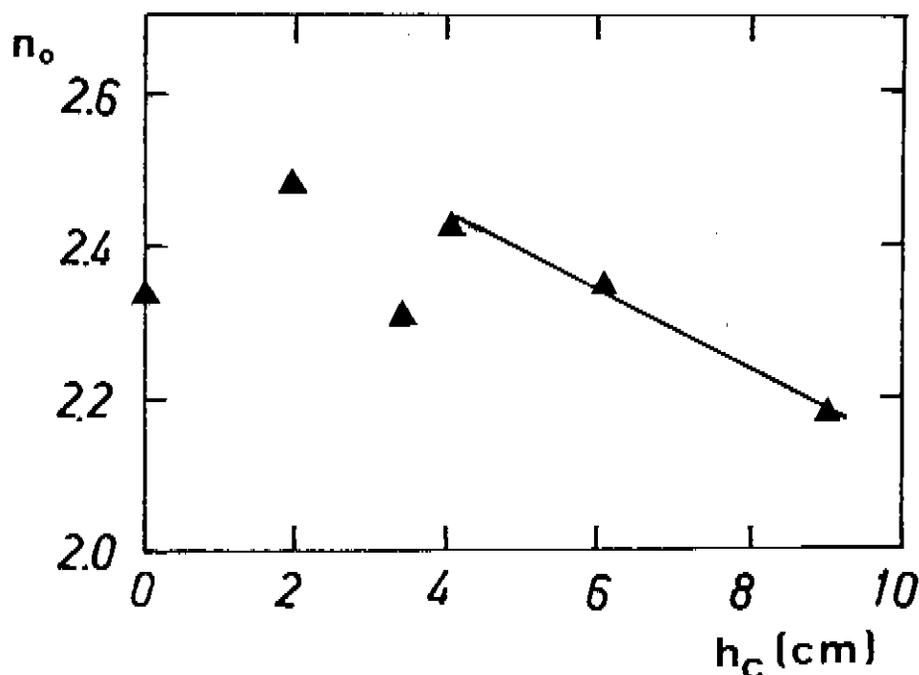


Fig. 5. Índice de refração estático em função da distância dos electrodos ao substrato.

Apesar de que em posições perto do substrato tenham velocidades de crescimento maiores, como mostra a Fig 4, optamos por uma posição dos eletrodos  $H = 6$  cm onde a velocidade de crescimento tem uma característica linear e onde a qualidade das amostras crescidas é boa, permitindo uma caracterização mais precisa.

## 2.7 PROCEDIMENTO PARA A OBTENCAO DOS FILMES DE Si-N

Para obter os compostos de silício-nitrogênio em condições controladas para permitir uma boa reprodutibilidade, uma rotina de trabalho deve ser estabelecida. Abaixo descrevemos alguns pontos desta rotina:

1. - Preparação dos substratos.
2. - Preparação do reator.
3. - Preparação para o Crescimento do Filme.
4. - Controle do sistema de gases.
5. - A potência RF.

1. - Os substratos de 1" x 1" utilizados foram: vidro Corning 7059 ou quartzo para a amostra central e vidro comum cortado de lâminas de microscópio para os outros quatro substratos laterais. Os vidros eram desengraxados e limpados usando Acetona, Tricloroetileno, Alcool e água Deionizada. Cada solvente era aplicado por 5 min em um equipamento de ultrason e ao final do proceso eram secados usando-se nitrogênio super-seco.

2. - O reator era limpo usando-se uma mistura de Ácido Fluorídrico e Ácido Nítrico em partes iguais. A limpeza final era feita com água deionizada e secagem numa estufa a 150 °C. Alcool etílico é usado para limpar as flanges.

3. - Preparação para o crescimento. - Antes de começar a deposição de um filme, é feito um vácuo no sistema e testes de vazamentos são realizados, logo após, um plasma

sobre fluxo de nitrogênio de alta pressão (aprox .5torr) e alta potência (200W) é formado para limpar o reator, substrato, etc, e retirar parte do oxigênio residual, que afeta fortemente este tipo de filmes.

4.- Dada a pouca sensibilidade do medidor Pirani, um registrador foi instalado para monitorar o medidor.

A estabilidade da temperatura do substrato é garantida por um controlador de temperatura. Pelo fato de os substratos de vidro e quartzo serem isolantes térmicos, aparecem neles gradientes de temperatura que não estão sendo considerado.

5.- A potência RF é um dos parâmetros mais importantes na deposição de filmes de compostos silício-nitrogênio e que deve ser continuamente monitorada. Usando o acoplador de impedâncias juntamente com o osciloscópio podemos conhecer em cada momento a potência RF injetada em cada eletrodo. Se os parâmetros do gerador são mantidos constantes e a potência RF injetada em cada eletrodo é monitorada e mantida constante, garantimos a reprodutibilidade da potência RF injetada e o seu valor.

Com todos estes cuidados, o sistema está preparado para crescer filmes de compostos de Si-N em condições pré-estabelecidas e com um alto grau de repetitividade. Prova desta afirmação pode ser vista na tabela 2 2, onde são comparadas as características de duas amostras crescidas nas mesmas condições e em datas

diferentes. Somente o tempo de deposição foi duplicado com a consequente duplicação da espessura.

Tabela 2.2

	N218	N225
Potencia	15 W	15 W
tempo de cresc.	70 min	140 min
espessura	1110 Å	2120 Å
Eg	1.98 eV	2.02 eV
E de ativacao	.8 eV	.81
Indice de refracao	2.89	2.46

Usando este método, fizemos um estudo dos filmes de compostos Si-N em função da potência RF e o conteúdo de silano presente na atmosfera de trabalho. A tabela 2.3 enumera as amostras crescidas, assim como as variáveis utilizadas.

Tabela 2.3

## POTÊNCIA

	15 W	67 W	183 W
74%	N217	N212	N222
62%	N219	N215	N230
% SiH4 48%	N216	N214	N221 N224 N226 N229
29%	N225 N218	N213	N220 N223 N228

## 3.0 CARATERIZAÇÃO DOS FILMES DE SI-N

A caracterização das amostras foi feita através da análise óptica e elétrica. Os estudos realizados foram:

1. - Caracterização Óptica. - Estudo da transmitância óptica entre  $.25 \mu\text{m}$  e  $2.5 \mu\text{m}$ , cuja análise permite determinar:

- a) Espessura  $h$
- b) índice de refração  $n$
- c) Coeficiente de absorção  $\alpha$
- e) gap óptico  $E_g$

2. - Caracterização elétrica. - Medição da condutividade elétrica em função da temperatura. Através deste tipo de medida podemos determinar a energia de ativação.

## 3.1 PROGRAMA PARA CALCULO DE TRANSMITANCIA

Quando luz de comprimento de onda atravessa um filme fino, a luz transmitida é função da espessura do filme  $h$ , do índice de refração complexo do filme  $n(\lambda) + ik$ , do índice de refração do substrato  $n_s(\lambda)$ .

Experimentalmente, usando um espectrofotômetro, podemos conhecer o espectro de transmitância. Um espectro de transmitância típico é

mostrado na Fig 6

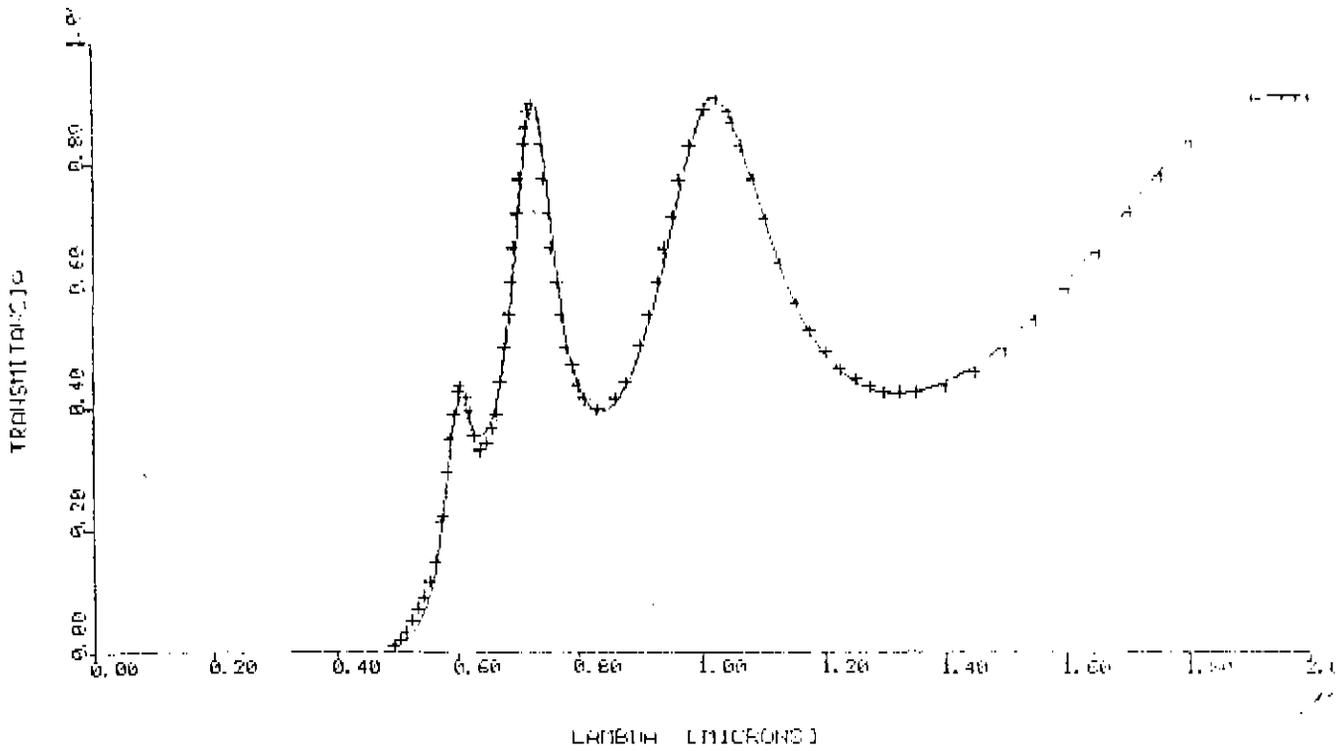


Fig. 6. Curva típica de transmitância obtida através de um espectrofotômetro.

Chamaremos  $T_{EXP}(\lambda)$  os valores tirados do espectro de transmitância.

O uso das relações de filmes finos [16]:

$$T = \frac{n_s E_0^2}{n_o E_1^2} \quad \text{III-1}$$

$$R = \frac{E_0^2}{E_1^2} \quad \text{III-2}$$

onde  $n_s$  é o índice do substrato,  $n_o$  é o índice do ar e  $E_o$  e  $E_1$  são as amplitudes das ondas incidentes e transmitidas, permitem o cálculo da transmitância do filme considerado a partir de um conjunto de parâmetros iniciais do filme: índice de refração complexo, espessura, etc. A expressão para calcular a transmitância (que chamaremos TCALC( $\lambda$ )) é [17]:

$$TCALC = \frac{16 n_s (n^2 + k^2) \alpha}{A+B \alpha + \alpha (C \text{ sen}(\theta)+D \text{ cos}(\theta))} \quad \text{III-3}$$

$$A = ((n+1)^2 + k^2)((n+n_s)^2 + k^2)$$

$$B = ((n-1)^2 + k^2)(n-n_s)^2 + k^2)$$

$$C = -((n^2-1 + k^2)((n^2-n_s + k^2) + 4k^2 n_s)$$

$$D = 2 n_1 k (n^2 -1 + k^2) + 2k (n^2 - n_s^2 + k^2)$$

$$\alpha = \exp(-4\pi h \kappa / \lambda)$$

$$\theta = 4\pi h n / \lambda$$

Se os parâmetros iniciais correspondem aos valores reais do filme, TCALC( $\lambda$ ) deveria ser próximo de TEXP( $\lambda$ ) e se superpormos o espectro de transmitância experimental e a curva obtida a partir de TCALC( $\lambda$ ), ambas deverão coincidir. Agora o problema reside em encontrar os parâmetros corretos que permitem essa coincidência.

O método de análise dos espectros de transmitância de filmes finos semicondutores foi desenvolvido em paralelo a este trabalho e consiste no tratamento digital do espectro de transmitância desde o limiar do ultravioleta até o infravermelho próximo. A

principal vantagem deste método reside no fato de que o método de ajuste dos parâmetros permite definir simultaneamente o índice de refração e o coeficiente de absorção (região de baixa absorção e região de forte absorção), com aplicação de modelos para diversos fenômenos envolvidos simultaneamente. Outros métodos conhecidos [18-20] estão baseados na análise de transmitância em determinadas faixas de comprimento de onda, onde certas aproximações simplificadoras podem ser feitas, como na região transparente onde é feita a aproximação do coeficiente de absorção nulo.

Matematicamente o princípio de ajuste dos parâmetros é baseado na minimização da função  $\chi^2$  definida por:

$$\chi^2 = \frac{1}{N_{\text{free}}} \sum \frac{(T_{\text{calc}} - T_{\text{exp}})^2}{\sigma_i^2} \quad \text{III-4}$$

onde  $N_{\text{free}}$  é o número de pontos considerados no espectro diminuído do número de parâmetros ajustados e  $\sigma_i^2$  é um parâmetro de erro que consideramos constante.

Um programa de ajuste foi adaptado para minimizar a função  $\chi^2$  através de um processo iterativo. O programa imprime também o gráfico das funções  $T_{\text{EXP}}(\lambda)$  e  $T_{\text{CALC}}(\lambda)$  para visualizar a boa coincidência entre as duas curvas. Ver Fig. 6 onde os "+" correspondem aos  $T_{\text{exp}}(\lambda)$  e os "-" aos  $T_{\text{calc}}(\lambda)$  tirados do programa. Esta visualização é importante para eliminar resultados errados baseados em

mínimos relativos da função  $\chi^2$ . O programa de ajuste inclui uma opção para varredura sistemática e simultânea de até duas variáveis que tem por finalidade a determinação do mínimo absoluto de  $\chi^2$  eliminando os mínimos relativos.

Uma vez obtido o ajuste e a coincidência das duas curvas, tanto por  $\chi^2$  quanto pela observação visual, podemos considerar determinados os parâmetros do filme.

### 3.2 ANÁLISE DA CURVA DE TRANSMITÂNCIA

Tanto o índice de refração  $\bar{n}$  ( $\bar{n}=n+ik$ ) quanto o coeficiente de absorção  $\alpha$ , são funções do comprimento de onda  $\lambda$  (ou energia dos fótons). Estas funções trazem a informação física do filme que será obtida através dos modelos utilizados na sua determinação. Tres modelos foram utilizados e serão descritos no presente capítulo.

Para facilitar a apresentação, dividiremos o espectro de transmitância em tres regiões: Uma região "transparente" que vai desde 2.5  $\mu\text{m}$  até aproximadamente 0.6  $\mu\text{m}$  (este último valor depende de cada amostra), uma região de alta absorção que vai desde o 0.25  $\mu\text{m}$  até perto do visível e uma região intermediária situada entre as duas.

Cada um dos tres modelos apresentados a seguir e incorporados ao programa, atua em todo o espectro e não esta limitada à região de maior influência.

### 3.2.1 REGIÃO TRANSPARENTE -

Nesta região, os parâmetros principais que a caracterizam são: A espessura  $h$  e o índice de refração complexo  $\tilde{n}$  ( $\tilde{n}=n+ik$ ). Usando a relação entre o índice de refração  $\tilde{n}$  e a constante dielétrica  $\tilde{\epsilon}$  ( $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ), onde  $\epsilon_1$  está relacionada com a dispersão e  $\epsilon_2$  com a absorção), podemos escrever:

$$\sqrt{\tilde{\epsilon}} = \tilde{n}$$

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{III-5}$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad \text{III-6}$$

As relações de dispersão de Kramers-Kroning (obtidas a partir do Princípio de Causalidade) relacionam os dois termos da constante dielétrica.

$$\epsilon_1(E) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(E') E'}{E'^2 - E^2} dE' \quad \text{III-7}$$

$$\epsilon_2 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(E') - 1}{E'^2 - E^2} dE' \quad \text{III-8}$$

onde  $P$  é a parte principal  
para conectar  $\epsilon_1$  precisamos conectar  $\epsilon_2$

Na região de alta absorção, os valores de  $\epsilon_2$  formam um pico como é mostrado na Fig. 8[21]. Como primeira aproximação para  $\epsilon_2(E)$ , podemos substituir o pico de absorção

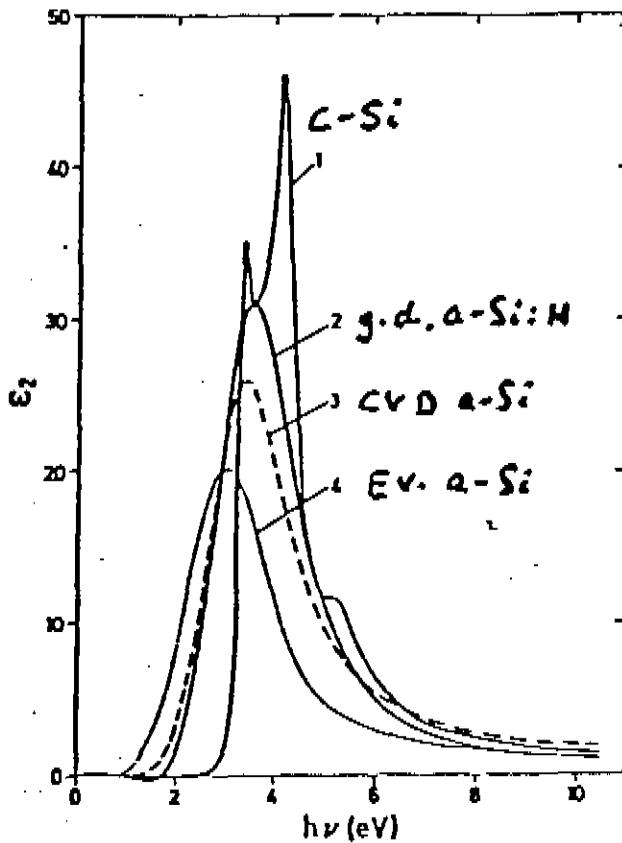


Fig. 7. Parte imaginária da constante dielétrica para alguns compostos de silício

por uma função delta (centrada num certo valor  $E_m$ ) e incluímos a área do pico multiplicando por um fator  $E_d$ .

$$\epsilon_2 = E_d \delta(E - E_m) \quad \text{III-9}$$

usando esta expressão para  $\epsilon_2$  podemos obter  $\epsilon_1$  substituindo  $\epsilon_2$  em III-7 onde o fator  $\frac{1}{2}$  foi incorporado a  $F_d$ .

$$n^2 - k^2 = \epsilon_1(E) - 1 - \frac{E_m E_d}{E_m^2 - E^2} \quad \text{III-10}$$

Onde  $E_m$  está associada com a força dos osciladores (segundo

o modelo de Drude-Lorentz) e  $E_d$  com o número de osciladores. Na literatura [22],  $E_d$  é chamado "gap médio" e  $E_d$  energia de dispersão. Outros modelos baseados em osciladores [23] obtêm a mesma expressão matemática para

Esta expressão é uma relação geral que na literatura é comumente encontrado com a hipótese de que  $k \ll 1$ , ou seja  $k^2 \ll n^2$  e aplicada somente na região transparente.

Neste caso, a representação gráfica de  $1/[n - 1]$  contra  $E^2$  preve uma reta, fato experimentalmente verificado nas regiões de baixa energia.

Extrapolando III-10 para  $E=0$  (comprimento de onda infinito) obtemos:

$$\frac{1}{n_0^2 - 1} = \frac{E_m}{E_d} \quad \text{III-11}$$

onde  $n_0$  é chamado de índice de refração estático.

### 3.2.2 REGIÃO DE FORTE ABSORÇÃO -

Uma radiação de energia  $E$  que incide sobre um filme, pode ser absorvida. O fenômeno da absorção é governado pela função "coeficiente de absorção"  $\alpha(E)$ . Essa radiação absorvida interage com os elétrons da banda de valência transferindo sua energia aos elétrons que podem então saltar para a banda de condução. O processo para alcançar a banda de condução dependerá das posições

relativas das bandas de valência e de condução (gap óptico), das densidades de estados nas bandas de valência e condução. A transição em si é descrito por um elemento de matriz  $M(E)$ .

Fazendo uso de um modelo de bandas parabólicas, com elemento de matriz de transição constante [Cody-24 ], o coeficiente de absorção pode ser expresso como:

$$\alpha E = B'(E - E_g)^2$$

III-12

$$\sqrt{\alpha E} = B (E - E_g)$$

A representação gráfica de  $\sqrt{\alpha E}$  contra  $E$  é uma reta. Este método é o mais comumente usado na determinação do gap óptico dos filmes. A constante  $B$  que aparece na relação está relacionada com o elemento de matriz de transição e com as densidades de estados nas bandas.

### 3.2.3 REGIÃO INTERMEDIÁRIA -

Nesta região, aplicamos o modelo de F. Urbach [30], onde se considera as caudas das bandas como tendo densidade de estados que obedece a uma relação da forma exponencial. A origem destes estados, poderiam ser o produto de desordem causado por impurezas, ou alterações nos potenciais causados por flutuações na composição química, etc.

Neste modelo, a absorção pode ser expressada como:

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp((E - E_g)/E_0)$$

III-13

No caso das nossas amostras, calcularemos uma grandeza proporcional ao número de estados, integrando as densidades obtidas.

### 3.2.4 ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO SUBSTRATO.

No programa foi introduzido o índice de refração usando o modelo de Cauchy:

$$n = n_0 + .01\lambda^2 + .0001\lambda^4 \quad \text{III-14}$$

Já que o programa permite ajustar qualquer parâmetro, testamos a estabilidade dos resultados usando esta técnica para ajustar também o valor do índice de refração do substrato. Os resultados mostram na maioria dos casos, variações pequenas (< 2%) em relação aos valores publicados na literatura [25] o que é mais uma prova da alta confiabilidade dos resultados obtidos por este método de análise.

### 3.3 OPERAÇÃO DO PROGRAMA

O trabalho é feito em duas etapas:

1. - Analisando cada região de acordo com o modelo que predomina para encontrar os parâmetros

característicos que por sua vez servirão de parâmetros iniciais para a análise de outra região.

2. - Uma vez determinados e minimizados os parâmetros pertinentes de cada modelo na sua região de atuação, passa-se a ajustá-los em todo o espectro simultaneamente [32].

### 3.4 CARATERIZAÇÃO ELÉTRICA

#### 3.4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL -

A caracterização elétrica dos filmes, foi feita através de medições de condutividade elétrica em função da temperatura no escuro.

Se os elétrons são excitados termicamente através de saltos diretos entre o nível de Fermi e a banda de condução, a condutividade será dada pela expressão abaixo:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad \text{III-75}$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação, definida como a diferença entre a energia do nível de Fermi e a banda de condução. A curva  $\text{Log } \sigma$  vs  $1/T$ , será uma reta cuja inclinação fornecerá o valor de  $E_a$  e da interseção com o eixo da condutividade obtemos o valor de  $\sigma_0$ . Desta forma a partir das medições de condutividade elétrica em função da temperatura, obtemos informações sobre a posição do nível de Fermi, ou seja:

$$E_a = - \frac{\Delta \ln \sigma}{\Delta (1/T)} k$$

Para medir a condutividade elétrica em função da temperatura, dois contatos coplanares de Al foram evaporados sobre os filmes. Uma vez evaporados os contatos, a amostra é instalada num forno aquecedor onde são montados dois fios de cobre (um para cada contato) colados com cola condutora de prata. A fig B mostra um esquema do equipamento usado onde esta mostrada a geometria dos contatos sobre a amostra.

Um pequeno fluxo de nitrogênio é introduzido durante todo o processo de medida, com o objetivo de evitar oxidação da amostra. Os contatos colados na amostra são unidos através de cabos coaxiais ao sistema de medição. Por causa das baixas correntes a serem medidas, os cabos coaxiais são empregados para reduzir as interferências externas. Uma voltagem de 8 volts é aplicada nos contatos e então ligado o forno para chegar lentamente até 200°C. Um estabilizador de temperatura é ligado em série com a fonte de alimentação do forno, para manter essa temperatura constante e permitir que a corrente mantenha-se estável (efeito Stabler-Bronsky) durante cerca de 30 min.

A fonte de tensão aplicada aos terminais da amostra é formada por uma série de baterias a fim de assegurar a estabilidade da tensão aplicada, essa tensão podia ser variada até 48 volts em passos de 8 em 8 volts.

Para as amostras altamente resistivas como no caso das amostras crescidas em alta potência RF com alto conteúdo de nitrogênio uma voltagem de 24 volt foi aplicada.

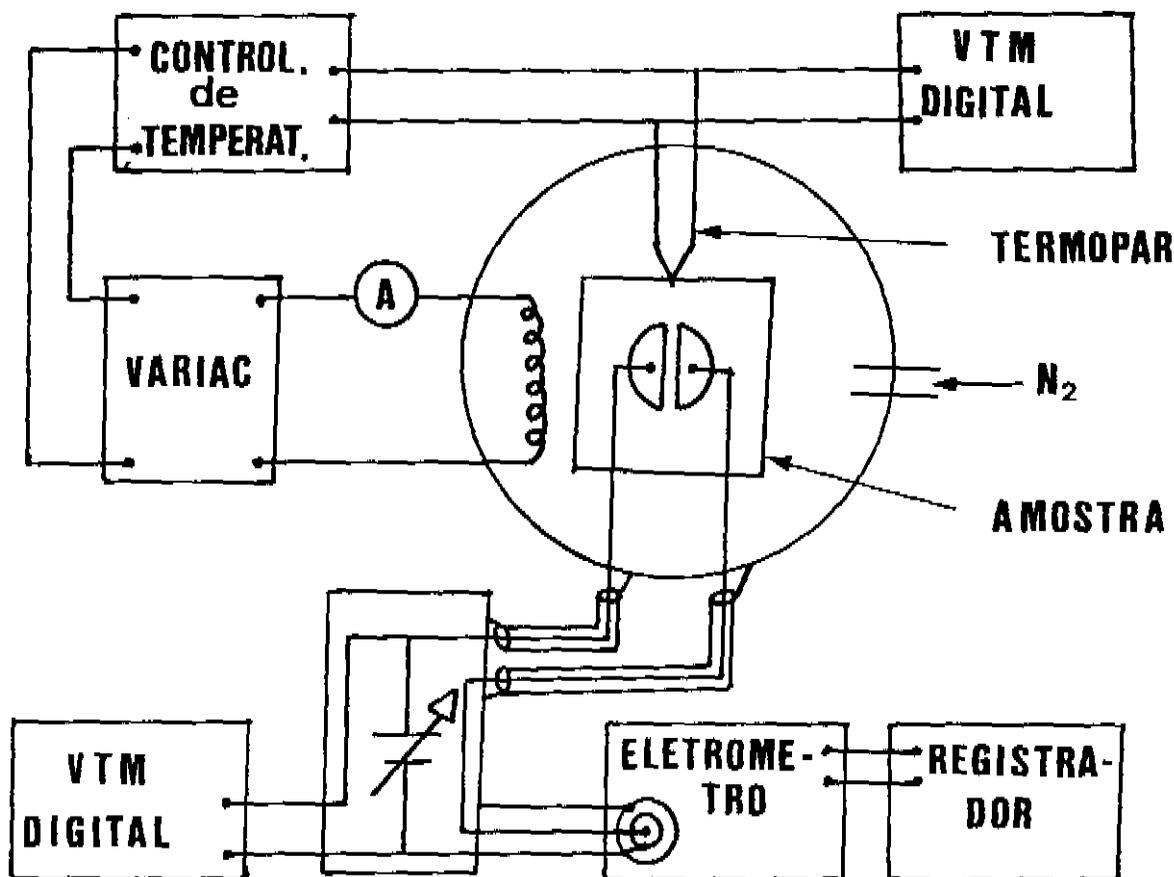


Fig. 8. Esquema do equipamento utilizado nas medições de condutividade elétrica em função da temperatura.

Uma vez estabilizada a corrente, é desligada a alimentação do forno registrando simultaneamente a tensão do termopar e a corrente que atravessa a amostra enquanto o forno vai esfriando-se.

Dada a geometria dos contatos, os valores de corrente e tensão do termopar e a voltagem aplicada aos contatos, podemos calcular a condutividade elétrica  $\sigma$  e posteriormente  $\ln(\sigma)$  e  $1000/T$ .

Resultados típicos das retas de condutividade elétrica são mostrados na Fig. 9

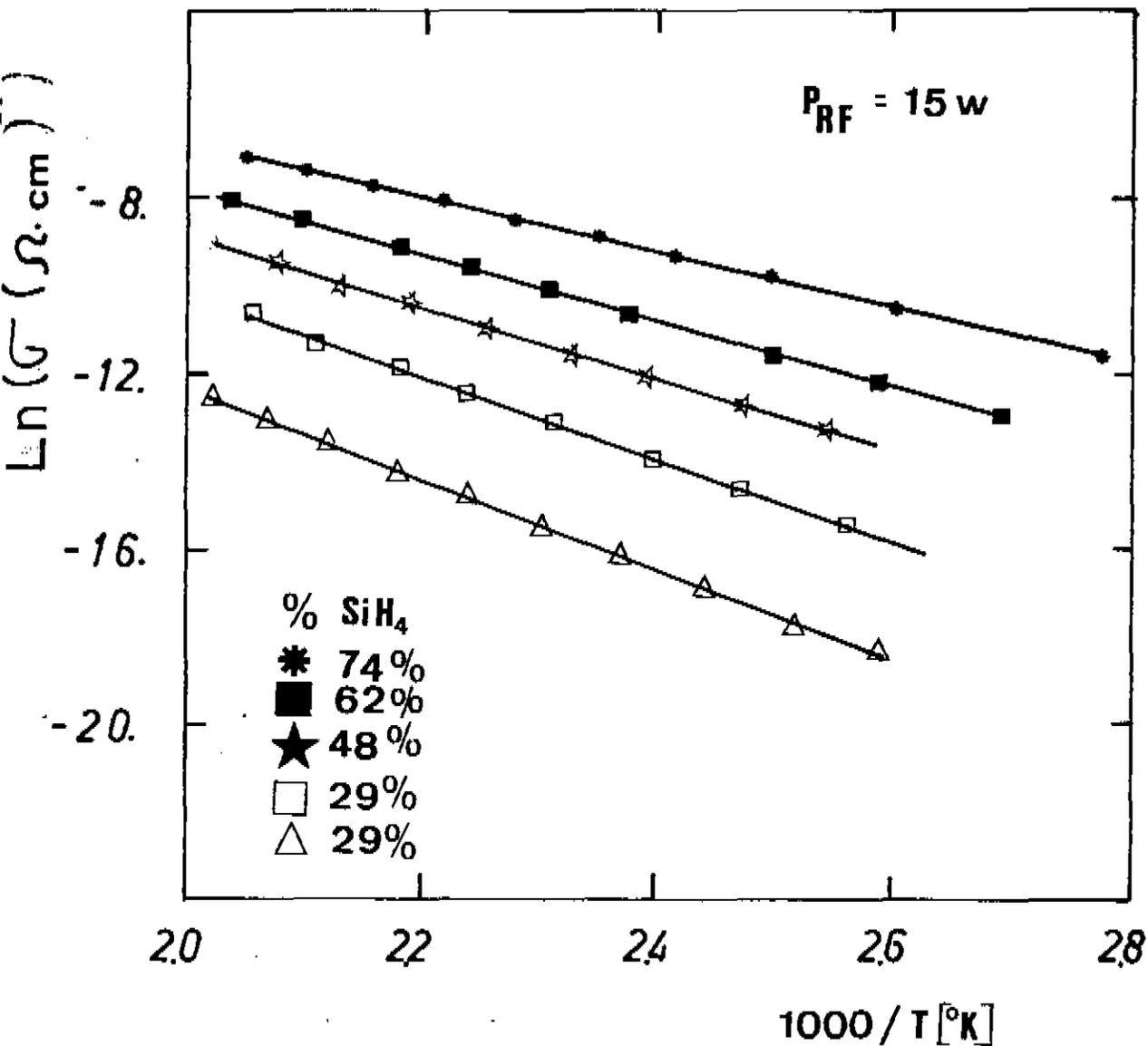


Fig. 9. Resultados de algumas medições de condutividade elétrica em função da temperatura, para amostras crescidas em potência 15 W.

## 4.0 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados da análise das amostras crescidas de acordo com a tabela 2.2, serão organizados e discutidos na seguinte ordem:

- a) Velocidade de crescimento
- b) Índice de refração
- c) gap optico
- d) análise dos parâmetros constantes  $B$  e  $\sigma_0$ , na determinação do gap optico e a Energia de ativação
- e) Cálculo da Integral de Urbach

## 4.1 VELOCIDADE DE CRESCIMENTO

Como foi mencionado no capítulo I, os fluxômetros são calibrados em condições distintas às empregadas nesta pesquisa, por esta razão, uma nova calibração foi feita. Para uma pressão do reator conhecida, introduzimos um fluxo de gás constante em uma determinada posição do fluxômetro. Medimos o tempo no qual a pressão do reator sobe até outro valor conhecido. Conhecido o volume do reator podemos saber quantos moles de gás foram introduzidos. Este procedimento nos permite saber o volume do gás injetado por unidade de tempo em condições normais de pressão e temperatura.

As espessuras dos filmes são obtidas por meio

da caracterização óptica descrito no Capítulo III.

Os resultados da velocidade de crescimento em função do fluxo de silano são mostrados na fig 10. Podem-se distinguir tres faixas que denominamos A, B e C que estão discutidas abaixo:

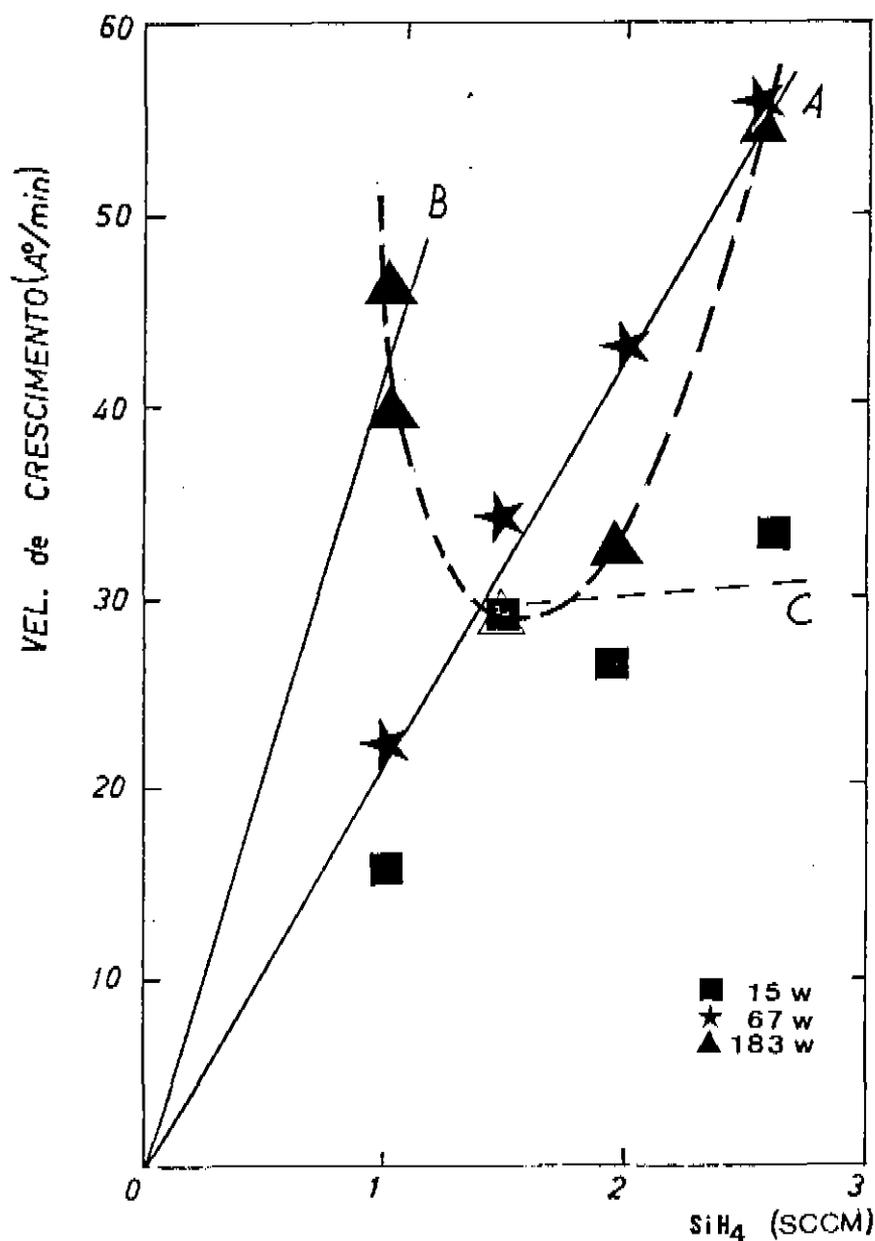


Fig. 10. Velocidade de crescimento dos filmes de compostos de silício-nitrogênio em função do fluxo de silano para diferentes potências RF.

FAIXA A. - Onde a maioria dos pontos (ainda que com potências distintas) são compatíveis com uma linha reta cuja inclinação é 20 A/min/sccm de silano.

A velocidade de crescimento é proporcional à quantidade de silano presente na atmosfera de trabalho.

Está indicado em linha tracejada especificamente os pontos correspondentes a alta potência (183 W), pois o comportamento de tais pontos será mencionado frequentemente.

FAIXA B. - Nesta faixa, válida apenas para alta potência e baixo conteúdo de silano, onde podemos associar uma reta de inclinação de 40 A/min/sccm de silano.

Trata-se de filmes transparentes semelhantes ao Nitreto de Silício. As condições de crescimento tais como, maior conteúdo de nitrogênio e potência alta (183 W) que pode ionizar maior quantidade de nitrogênio reforçam esta hipótese. Isto explicaria a descontinuidade entre este tipo de amostra e o resto. Devemos notar o fato de que a energia de excitação do nitrogênio é mais de 3 vezes maior que a energia de excitação do silano. Por esta razão são esperadas maiores incorporações somente em alta potência.

FAIXA C. - No caso de potência baixa (15 W), a velocidade de crescimento chega a um limite (região de Saturação). Esta situação pode ser explicada em termos da potência fornecida ao plasma. A potência fornecida não é suficiente para decompor todo o silano presente na atmosfera

de trabalho

Por outro lado, deve existir um limiar onde não podemos excitar o nitrogênio para contribuir na formação dos compostos, isto explicaria a faixa C onde os compostos tem características do Silício amorfo, como será verificado mas adiante.

#### 4.2 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Usando os valores do "gap medio"  $E_m$  e Energia de dispersão  $E_d$  obtidos através da análise optica, podemos usar as relações III-11 para calcular o índice de refração estático  $n$  correspondente ao índice para  $\lambda \rightarrow \infty$  ou  $E = h\nu \rightarrow 0$ .

A fig 11 mostra estes resultados em função do conteúdo de silano presente na atmosfera de trabalho. Está indicado também no mesmo gráfico o valor do índice de refração estático do silício amorfo crescido no mesmo reator. O aumento do conteúdo de nitrogênio vai alterando o composto como pode ser evidenciado nos gráficos de  $E_m$  e  $E_d$  mostrados na fig 12.

De acordo com o Capítulo II,  $E_m$  está centrada no pico de absorção (supondo um modelo de oscilador simples) e pode-se apreciar que os valores não flutuam grandemente em potências de 15 W até 67 W mais em potência de 183 W a variação é muito maior indicando a presença de um novo composto neste tipo de amostras. A literatura a respeito [26], embora por outros caminhos, confirma os nossos resultados.

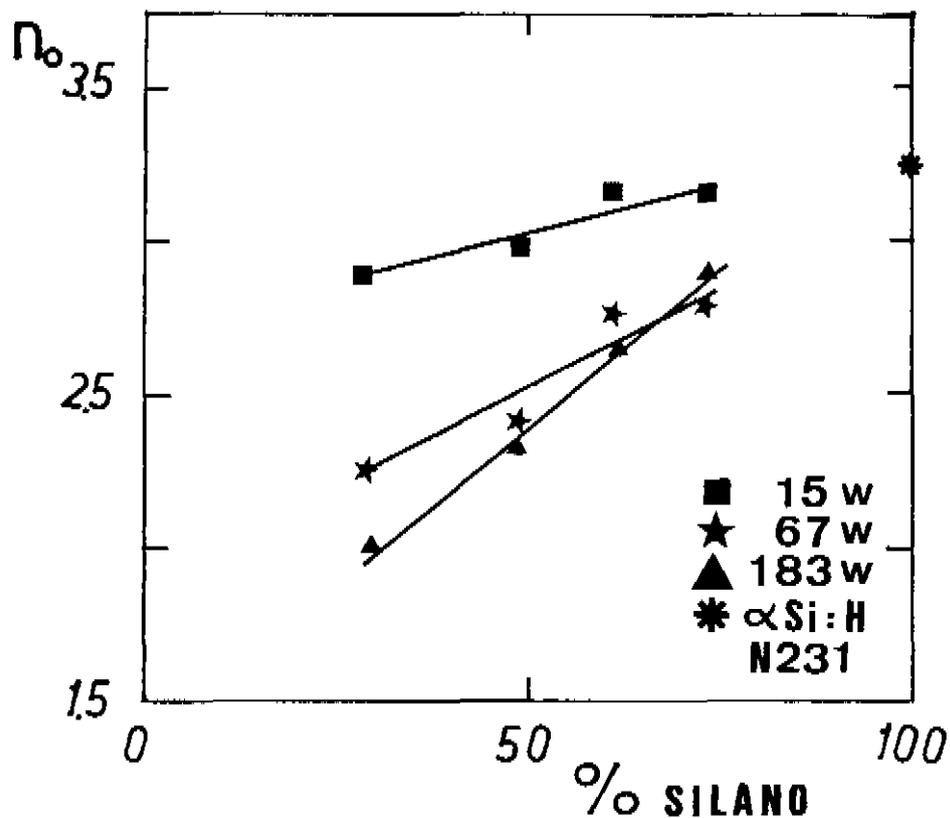


Fig. 11. Índice de refração em função da porcentagem de silano para diferentes potências RF.

A variação de  $E_d$ , segundo o capítulo II, indica uma variação no número de osciladores (segundo o modelo de oscilador simples de Drude-Lorentz) presentes no filme.

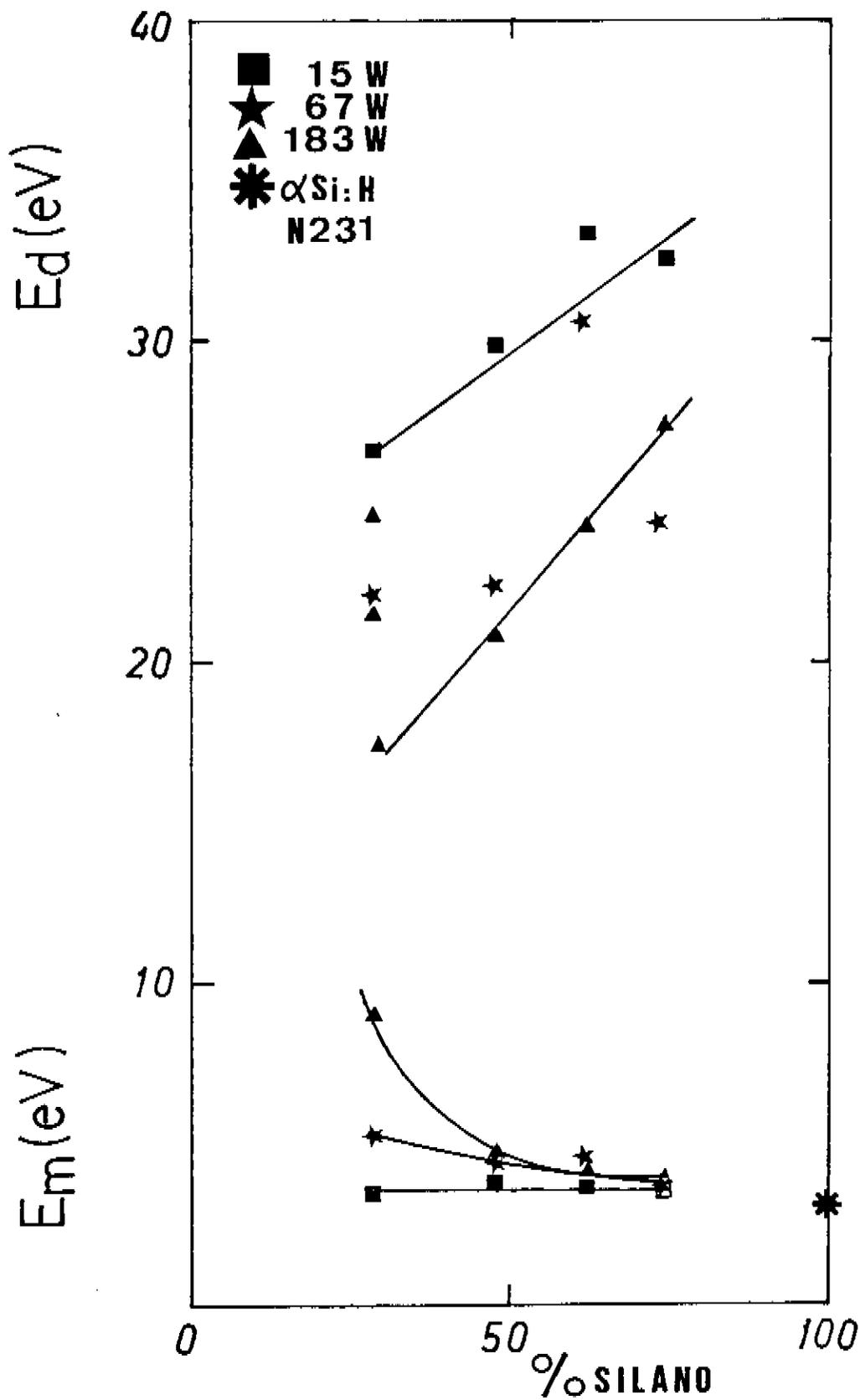


Fig. 12. Gap medio e energia de dispersão para diferentes potências em função do conteúdo de silano.

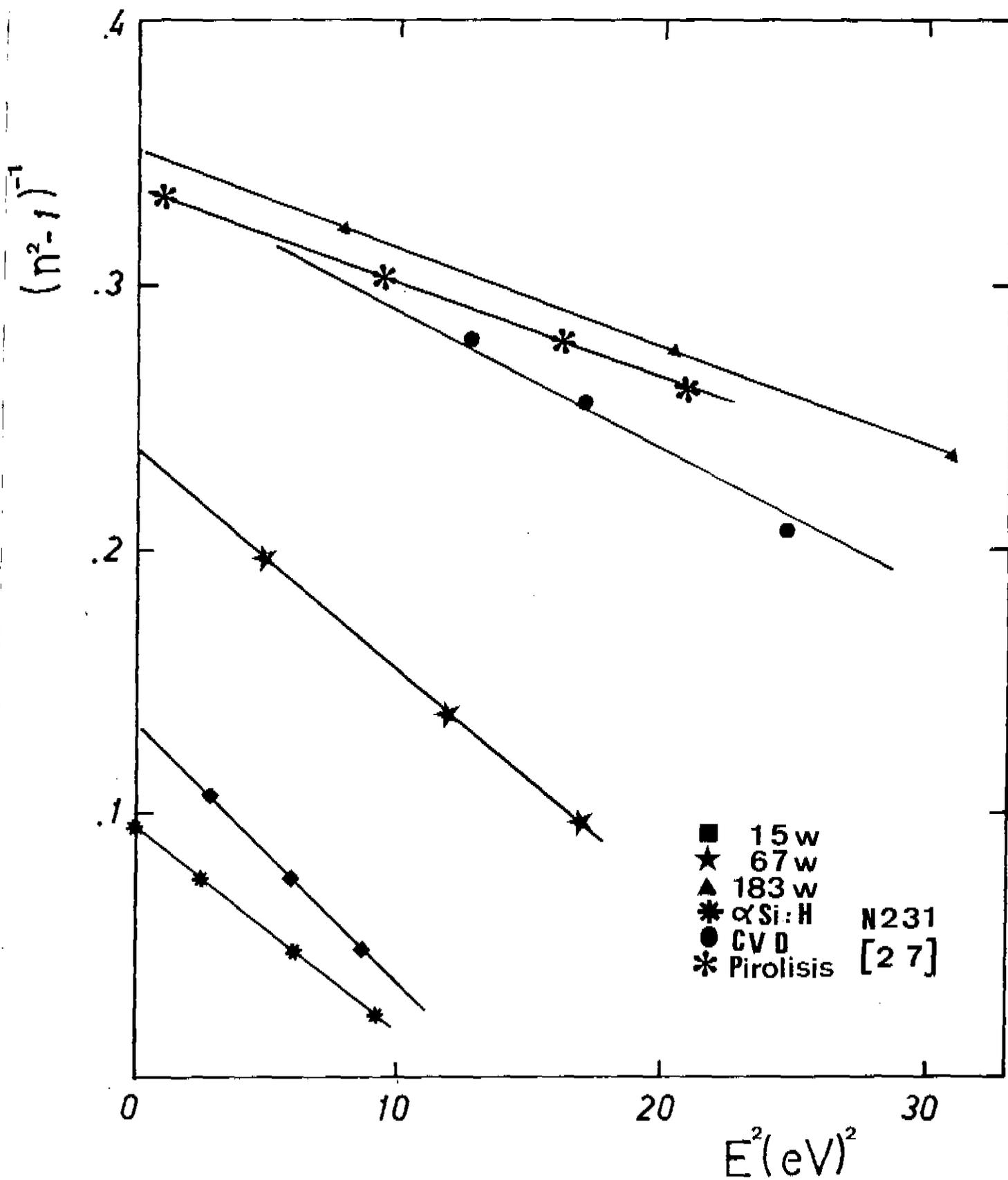


Fig. 13. Relação entre  $(n^2 - 1)^{-1}$  vs  $E$  (ver cap III) para diferentes potências. Estão incluídas amostras de Nitreto de Silício e silício amorfo.

Na fig 13, mostram-se os resultados da relação III-11, aplicada na série com maior conteúdo de nitrogênio para diferentes potências. Esta incluído o resultado para o silício amorfo e para nitretos de silício crescidos por outros métodos [27].

Podemos observar que o composto crescido em alta potência com maior conteúdo de nitrogênio fica na faixa do composto Nitreto de Silício. Este composto apresenta características comuns aos nitretos, mas com características  $E_m$  e  $E_d$  situadas entre o Nitreto e o silício amorfo, como mostra a tabela 4.1

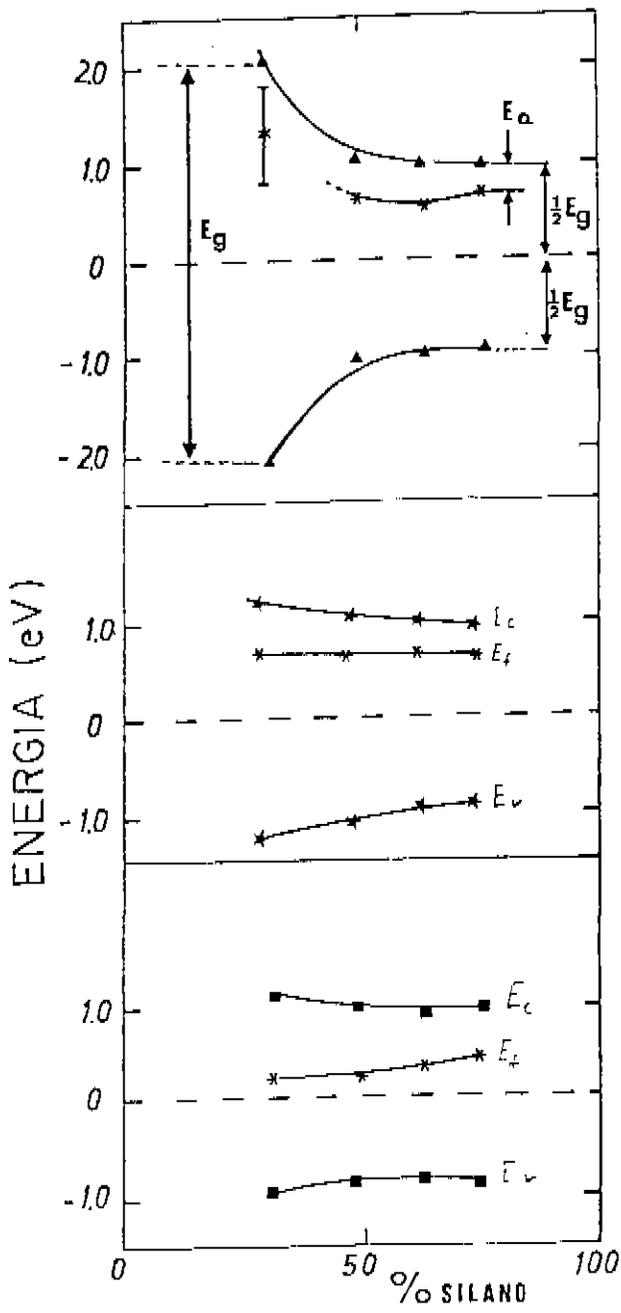
Tab. 4.1

Compostos	$E_m$	$E_d$	n
a-Si:H	3.6	33.	3.2
nosso "nitreto"	9	17 - 25	1.9
a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :H	20	11	2.0

Na literatura [28], menciona-se o fato de que nitreto de silício crescido por Glow Discharge em uma atmosfera de silano e nitrogênio onde o conteúdo do silano é alto, produz Nitreto de silício e Silício amorfo simultaneamente. Pelas características mostradas na tabela 4.1 e a Fig 13, este parece ser nosso caso para potências altas.

#### 4.3 GAP DE ENERGIA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Mostraremos nesta seção, o efeito da incorporação do nitrogênio quanto ao gap e ao nível de Fermi



P<sub>RF</sub> = 183 W

P<sub>RF</sub> = 67 W

P<sub>RF</sub> = 15 W

$E_g$ (eV)

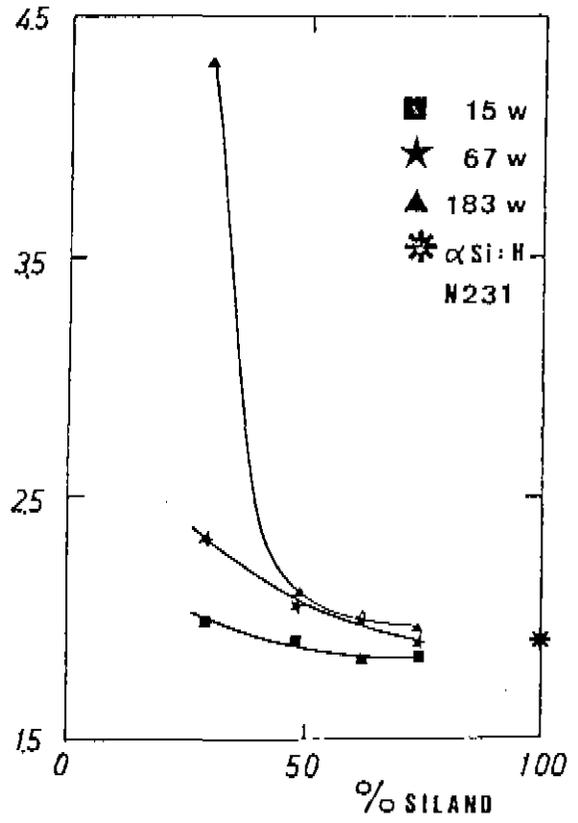


Fig. 14. Gap optico e nível de Fermi para as tres potências RF utilizadas.

nos compostos silício-nitrogênio crescidos por "glow discharge"

Na Fig. 14, mostrase a variação do gap optico (obtido através do programa de ajuste) assim como a posição do nível de Fermi (obtida através de medições da condutividade elétrica em função da temperatura) em função da concentração de silano.

A incorporação de nitrogênio nos filmes tem várias conseqüências, entre elas, o aumento do gap optico. Este efeito não é significativo em potências baixas (15 W) e médias (63 W), onde as variações são em torno de 10% e 25% respectivamente. Em alta potência, a incorporação de nitrogênio na forma de um composto de características semelhantes às do Nitreto de silício aumenta o gap optico num fator maior que dois.

Filmes de compostos silício-nitrogênio com maiores conteúdos de silano, são mais condutores e isso pode ser confirmado pela posição do Nível de Fermi em posições próximas da banda de condução e pelos valores obtidos na determinação do nível de fermi.

#### 4.4 O PARAMETRO B

Como foi indicado no capítulo II, uma reta de inclinação B (no grafico  $\sqrt{\alpha E}$  vs E) é usada para a determinação do gap. Esta inclinação B é proporcional ao elemento de matriz M(E) que segundo o modelo é constante

(para cada amostra separadamente) e a densidade de estados nas bandas

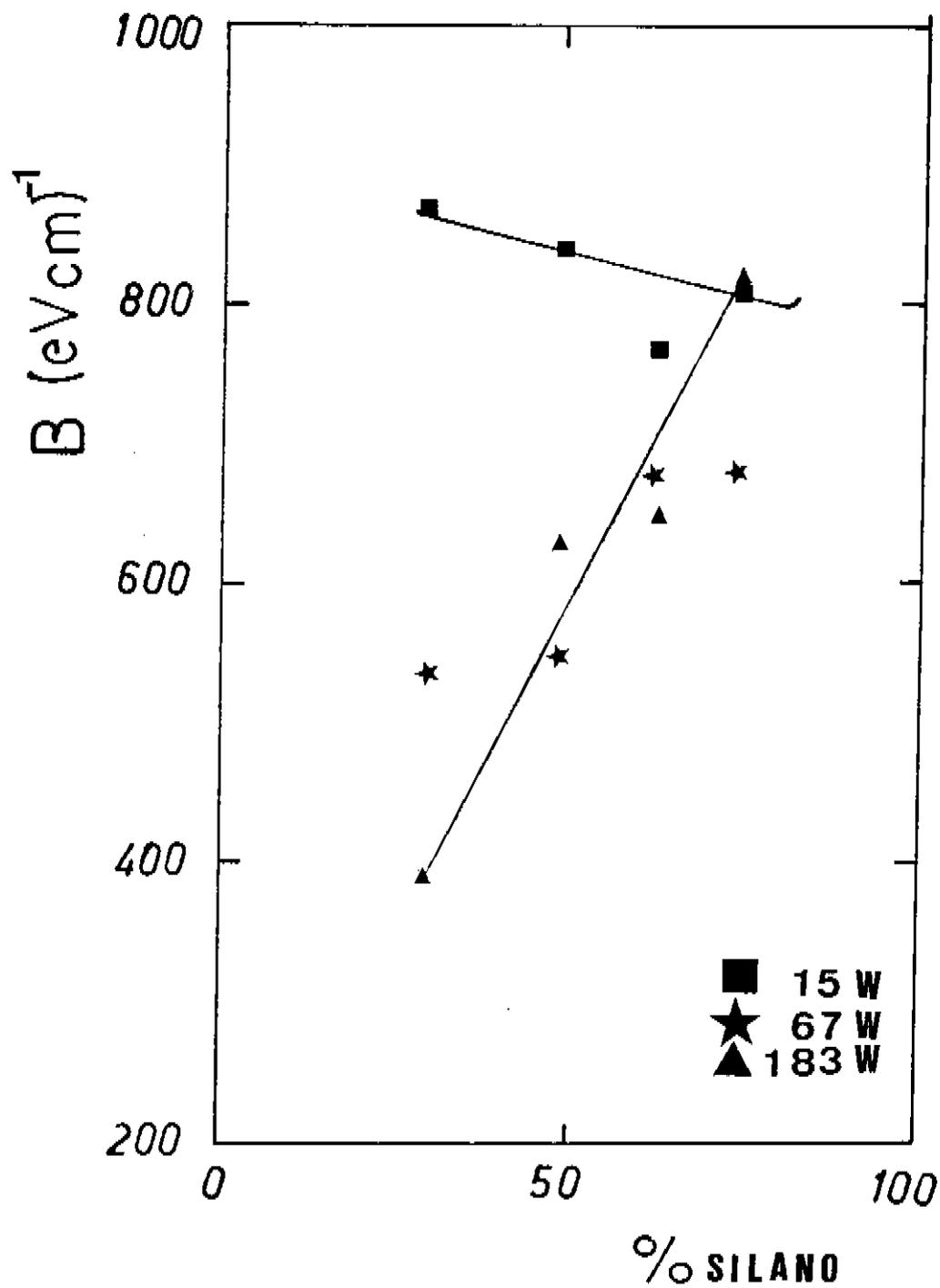


Fig. 15. Variação do coeficiente B em função do conteúdo de silano na atmosfera de trabalho.

Não podemos fazer uma análise generalizada para as amostras, pois a incorporação do nitrogênio muda a densidade dos estados e também mudando o elemento de matriz  $M(E)$ . Só no caso em que  $B$  se mantém aproximadamente constante, podemos deduzir que não aumenta o número de estados e não foi alterado o elemento de matriz  $M(E)$ . O coeficiente  $B$  foi graficado em função do conteúdo para todas as amostras (ver fig 15).

Da fig 15, pode-se observar que em baixa potência (15 W),  $B$  não muda significativamente, isto pode ser explicado supondo que com a baixa taxa de incorporação de nitrogênio, as densidades de estados nas bandas, não mudam significativamente e a forma das bandas permanece a mesma.

Em potências altas (183 W), que é um caso extremo, as variações no parâmetro  $B$  indicam um alto grau de desordem causado pela incorporação de maiores quantidades de H e nitrogênio. Em qualquer caso, em alta potência não podemos comparar os valores de  $B$  isoladamente, pois cada amostra é um novo composto com diferentes características.

#### 4.5 A CONSTANTE $\sigma_0$

Como foi indicado no capítulo II, na determinação da Energia de ativação, a reta traçada no gráfico  $\ln \sigma$  vs  $1000/T$  pode ser extrapolada para o valor  $\sigma_0$ . Este valor  $\sigma_0$  encontrado está relacionado com a

mobilidade dos portadores e a densidade de estados na banda de condução.

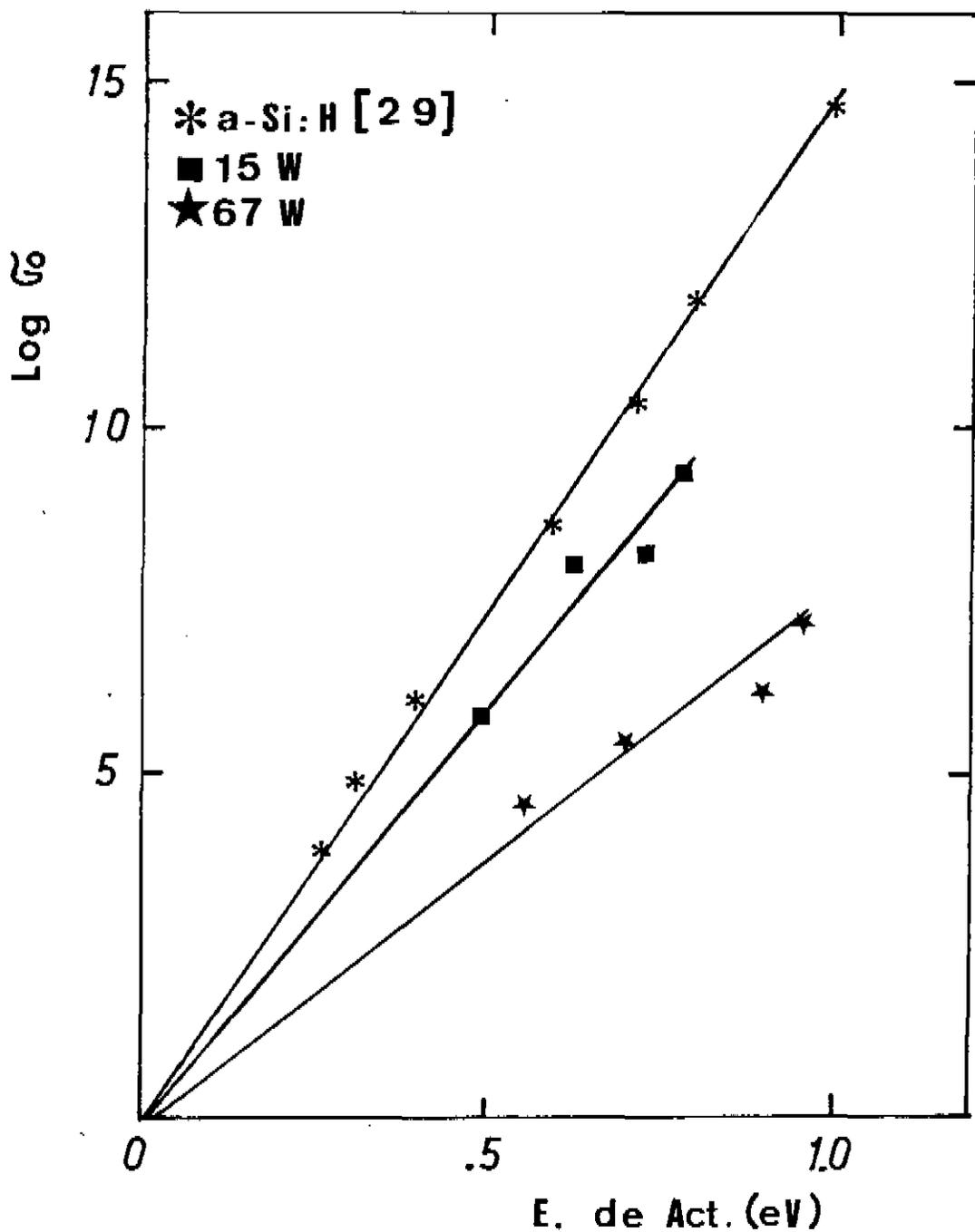


Fig. 16. Comparação entre a validade da regra de Meyer Nedler nos compostos de silício-nitrogênio e silício amorfo tirado da literatura .

Medidas complementares da mobilidade ou do número de estados disponíveis serão necessários para obter maior informação das propriedades eletrônicas dos filmes.

O silício amorfo, dopado ou não, cumpre a regra de Meyer Nedler na qual se representarmos graficamente a energia de ativação vs  $\sigma_0$ , os pontos são representados por uma linha reta. O gráfico de Energia de ativação vs  $\sigma_0$  das amostras de potência 15 W e 63 W é mostrado na fig 16 onde para fins de comparação, a reta para o Silício amorfo é desenhada. Esta reta é um resumo de trabalhos sobre silício amorfo com e sem dopantes [29].

Como pode-se apreciar da Fig 16, os compostos de silício-nitrogênio cumprem a regra de Meyer Nedler. Podemos supor que estes compostos de silício-nitrogênio se comportam isoladamente como dois materiais distintos.

Em alta potência (183 W), existe uma grande dispersão nos pontos devido a alta resistividade dos filmes que impede uma determinação precisa tanto da condutividade quanto do  $\sigma_0$  na faixa de temperatura usada.

#### 4.6 A INTEGRAL URBACH

Por meio do programa de ajuste, os parâmetros que determinam o coeficiente de absorção para a distribuição de estados com forma exponencial (Urbach tail) [31] foram minimizados.

A relação III-13 foi integrada entre  $E=0$  e

E=Eg obtendo na integral um número proporcional ao número de estados nas regiões exponenciais. Os resultados foram graficados em função do conteúdo de silano para todas as amostras. (ver fig 17).

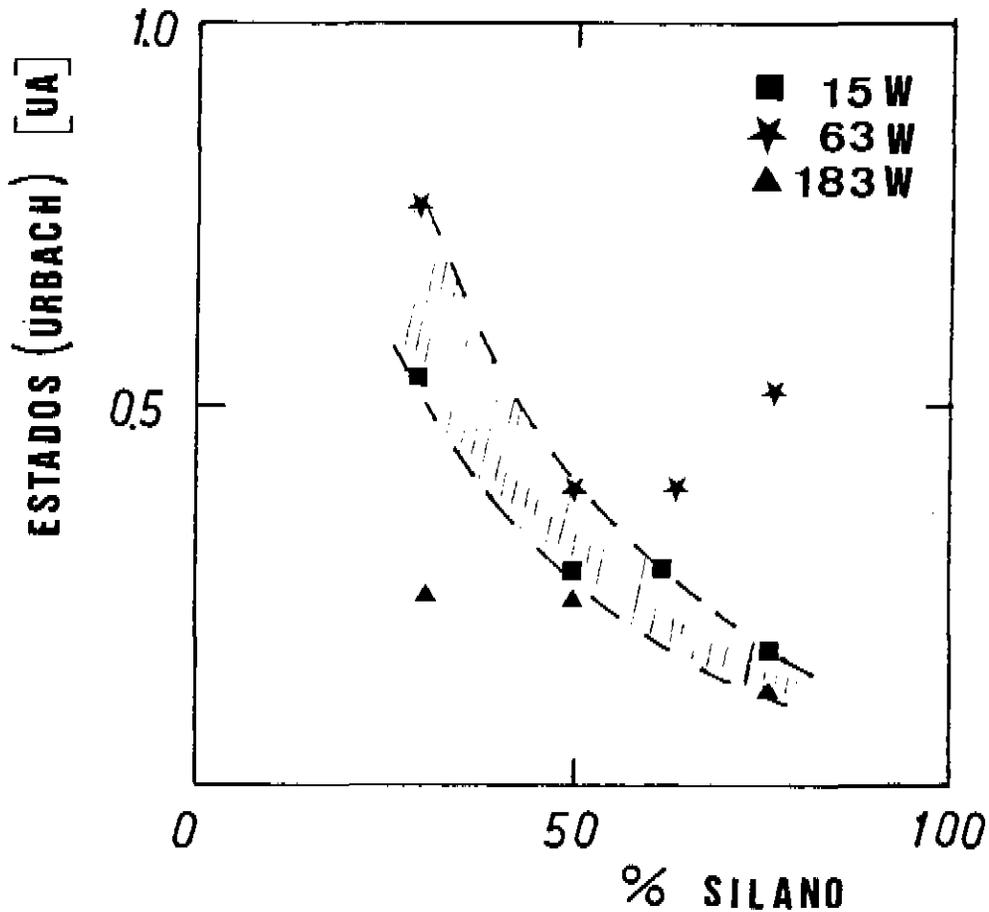


Fig. 17. Cálculo do número de estados na "Urbach tail".

A dispersão dos pontos é devido fundamentalmente a que dada a pouca influência destes estados frente ao espectro total, faz com que a definição dos parâmetros característicos seja difícil de ser obtida, a faixa tracejada da figura só visualiza uma tendência dos pontos.

#### 4.7 CONCLUSÕES

Um equipamento de deposição de filmes finos de compostos de silício e nitrogênio pelo método de descarga luminescente foi implementado. Cada um dos parâmetros do reator foi otimizado através do crescimento de conjuntos de amostras dando máxima atenção às condições de reprodutibilidade. Neste trabalho estão estudadas a influência dos dois principais parâmetros de crescimento, a saber, potência RF e composição da atmosfera de trabalho.

Pelas características das amostras, o estudo pode ser dividido em tres partes:

- potência baixa (15 W) onde a incorporação do nitrogênio não altera significativamente o gap ótico e nível de Fermi. A incorporação do nitrogênio vai diminuindo o índice de refração estático e pode-se notar um decréscimo nos valores do gap médio. O número de estados no gap (Urbach tail) vai aumentando provavelmente devido ao aumento da desordem introduzida pelo nitrogênio. A taxa de crescimento do filme esta governada principalmente pela quantidade de silano presente na atmosfera de trabalho.

- Em Potências altas, a incorporação do nitrogênio é maior; a taxa de crescimento do filme que em baixa potência dependia do conteúdo de silano na atmosfera de trabalho, neste caso depende do conteúdo de nitrogênio. Nesta potência uma quantidade significativa de nitrogênio está excitado no plasma, gerando assim um novo composto com características de nitreto de silício. Neste caso, os

valores do gap ótico são muito sensíveis à concentração de nitrogênio passando de menos de 2 eV a mais de 4 eV. O nível de Fermi continua próximo na banda de condução, distanciandose dele com a incorporação do nitrogênio tornando o material menos condutor. Esta característica apresenta-se em todas as potências. O crescimento em alta potência é de difícil controle. Como era esperado, a incorporação do nitrogênio aumenta o gap e diminui o índice de refração, mais também altera as propriedades eletrônicas como gap médio, energia de dispersão, etc.

- Em potência média (67 W) os resultados mostram uma presença de ambos compostos, silício e nitreto.

Este trabalho mostra que uma variada gama de materiais, compostos de silício-nitrogênio pode ser crescida com características predeterminadas.

## Bibliografia

1. - S. Fujita, H. Toyoshima, M. Nishihara, and A. Sasaki, *J. Electron. Mater.* 11(1982)785.
2. - P.S. Peercy, H. J. stein, B.L. Doyle, and S.T. Picraux, *J. Electron. Mater.* 8(1979)11.
3. - F. Alvarez and I. Chamboulerom, *Solar Energy Mat.* 10(1984)154.
4. - F. Sequeda, C.R.E. Richardson, *J Vac Sci Technol* 18(1981)362
5. - R.C.G. Swan, R.R. Metha, and T.P. Gauge, *J. Electrochem. Soc.*, V14, N 7(1967)713.
6. - V. Dalton *IEEE Trans Electron Dev.* 15(1968)290
7. - R. Karcher, L. Ley and R.L. Johnson, *Phys. Rev. b* V 30, N 4 (1984)1896.
8. - A.R. Reinberg, *J. Electron. Mater.* 8(1979)345.
9. - Y. Kuwano, *Jpn J Appl Phys* 7(1968)88
10. - R.W. Berry, P.M. Hall and M.T. Harris, *Thin Films Technology*, ed van Nostrand, N Y 1968
11. - C.E. Morosanu, *Thin solids Films* 65(1980)171.
12. - S. Hotha, Y. tawada, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *J. de Physique Colloque* C4 N 10 \_12 (1981)
13. - R.C. Chittick, J. H. Alexander, H. F. Sterling, *J. of Electrochem. Soc.* 116(1969)77.
14. -H. Dun, P. Paw, F.R.White and R.W. Douse, *J. Electrochem. Soc.* V 128, N 7(1981)1555.
15. - G. Lukowsky, J Yang, S.S. Chao, J.E. Tyler and W. Czubytyj, *Phys Rev* B281(1983)3254
16. - @.S. Heavens, *Physics of Thin Films* vol 2, Acad. Press, N.Y. 1964.

17. - J. C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard, J. of Physics E vol 9(1976)1002.
18. - D. Male, C.R.Acad. Sci., 230(1950)1349.
19. - J. F. Hall Jr and F. C. Ferguson, J. Opt. Soc. Am., 45(1955)714
20. - J. C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard, J. of Physics E vol 9(1976)1002.
21. - W. Paul, Curso IFGW 1983.
22. - J. P. Ferratom, L. Ance and a. Donnadier, Thin solids Films 781(1981)207.
23. - W Wempley e M. D. di-Domenico Phys. Rev lett 231(1969)1156
24. - G. D. Cody, Hidrogenated Amorphous Silicon, Serie Semiconductor and Semimetals Ac. Press 1984.
25. - R. W. Derry
26. - J. P. Ferratom, L. Ance and a. Donnadier, Thin solids Films 781(1981)207.
27. - J. Bauer, Phys. Status Solidi(a) 39(1977)411.
28. - H. H. Madden, J. Electrochem. Soc. 128(1981)625.
29. - M. H. Bronsky, Amorphous Semiconductors, Topic in Aplied Physics vol 36 p298.
30. - J. I. Pankove, Optical Processes in semiconductor, ed Dover, NY 1979.
31. - F. Urbach, Phys. Rev. A, 140(1965)2059.
32. - R. Brenzikofer, a ser publicado