

JOÃO PAULO BOTTECHIA

PELÍCULAS DE Si-a:H. CONSTRUÇÃO DE UM REATOR
PECVD, ESTUDO DE TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DAS PELÍCULAS.

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

São Paulo
1994

DEDALUS - Acervo - EPEL



31500012877

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE ECONOMIA
BIBLIOTECA DE ECONOMIA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE ECONOMIA
BIBLIOTECA DE ECONOMIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE ECONOMIA
BIBLIOTECA DE ECONOMIA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE ECONOMIA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE ECONOMIA

JOÃO PAULO BOTTECHIA

**PELÍCULAS DE Si-a:H. CONSTRUÇÃO DE UM REATOR
PECVD, ESTUDO DE TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DAS PELÍCULAS.**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia de Microeletrônica

Orientador:
Adnei Melges de Andrade

São Paulo
1994



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 11 dias do mês de novembro de 1994, às 14:00 horas,
no Departamento de Engenharia Eletrônica

da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada
pelos Senhores Professores Drs. Adnei Melges de Andrade, Orientador do can-
didato, Inez Pereyra de Alvarez e Maria Cecília Barbosa da Silveira
Salvadori

iniciou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado do Senhor JOÃO PAULO BOTTECHIA

Título da Dissertação: "Películas de Si-a:H. Construção de um Reator PECVD,
Estudo de Técnicas de Deposição e Caracterização das Películas"

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão
Julgadora atribuído ao candidato as seguintes notas:

Prof. Dr. Adnei Melges de Andrade	(<u>10,0</u>)	(<u>Dez e zero</u>)
Profa. Dra. Inez Pereyra de Alvarez	(<u>10,0</u>)	(<u>Dez e zero</u>)
Profa. Dra. Maria Cecília B. Silveira Salvadori	(<u>10,0</u>)	(<u>Dez e zero</u>)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pelo Secretário da Seção de Pós-Graduação

São Paulo, 11 de novembro de 1994.

Presidente: [Assinatura]

Secretário: Mara Fátima de Jesus Luz Sanches

Observações: A banca reunida decidiu pela atribuição da menção

"Com Louvor" de [Assinatura]

Homologada pela C.P.G. em reunião realizada a 28/11/1994

PEE

Universidade de São Paulo
Biblioteca da Escola Politécnica

FD-1700

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Microeletrônica do Departamento de Engenharia de Eletricidade da Escola Politécnica da USP com o apoio financeiro das seguintes entidades:

- . FAPESP - Fundação do Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.
- . RHAE/CNPq - Programa de Recursos Humanos em Áreas Estratégicas./Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
- . FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos da Presidência da República.

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

Ao Prof. Dr. Adnei Melges de Andrade pela oportunidade de poder desenvolver esse trabalho e pela orientação.

À Profa. Dra. Inés Pereyra pelo apoio e indispensáveis discussões práticas e teóricas.

Aos colegas Marcelo, Ely e Fernando por todo auxílio prestado.

Ao colega Celso Perego pela ajuda no projeto e construção do sistema de vácuo do reator.

Aos funcionários do laboratório que deram suporte à construção dos equipamentos.

A todos que de alguma forma colaboraram e involuntariamente não foram aqui citados.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	
RESUMO	
"ABSTRACT"	
1 INTRODUÇÃO	1
2 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO SILÍCIO AMORFO	6
2.1 O QUE É UM SÓLIDO AMORFO	6
2.2 CONCEITOS BÁSICOS	7
2.3 CINÉTICA DE CRESCIMENTO	9
2.3.1 INTRODUÇÃO	9
2.3.2 DESCARGA LUMINOSA NO GAS SILANO	11
2.4 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO	19
2.5 DENSIDADE DE ESTADOS	23
2.6 ABSORÇÃO ÓPTICA	29
2.6.1 LIMIAR DE ABSORÇÃO ÓPTICA NOS SEMI- CONDUTORES CRISTALINOS	29
2.6.2 LIMIAR DE ABSORÇÃO ÓPTICA NOS SEMI- CONDUTORES AMORFOS	29
2.7 TRANSPORTE ELÉTRICO	32
3 CONSTRUÇÃO DO REATOR DO TIPO PECVD	36
3.1 INTRODUÇÃO	36
3.2 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE SILÍCIO AMOR- FO HIDROGENADO	36
3.3 O SISTEMA DE VÁCUO	39
3.4 O ANALISADOR DE GASES RESIDUAIS	42

3.5	O PORTA-SUBSTRATOS	44
3.6	O SISTEMA DE GASES	46
3.7	O SISTEMA DE PLASMA DE RÁDIO FREQUÊN- CIA	51
4	DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PELÍCULAS DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO	55
4.1	INTRODUÇÃO	55
4.2	SUBSTRATOS UTILIZADOS E OS PROCEDI- MENTOS DE LIMPEZA	56
4.3	DEPOSIÇÃO DAS PELÍCULAS	57
4.4	MEDIDAS DE ESPESSURA E UNIFORMIDADE DAS PELÍCULAS	59
4.5	MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA	59
4.6	MEDIDAS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO .	61
4.7	MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1	INTRODUÇÃO	67
5.2	INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA DE RF	68
5.2.1	A TAXA DE DEPOSIÇÃO	68
5.2.2	ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO	70
5.2.3	CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS	73
5.2.4	CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS	74
5.3	INFLUÊNCIA DA PRESSÃO	77
5.3.1	A TAXA DE DEPOSIÇÃO	77
5.3.2	ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO	78
5.3.3	CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS	80

5.3.4	CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS	81
5.4	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	83
5.4.1	A TAXA DE DEPOSIÇÃO	84
5.4.2	ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO	85
5.4.3	CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS	88
5.4.4	CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS	88
5.5	INFLUÊNCIA DO FLUXO DE SILANO	91
5.5.1	A TAXA DE DEPOSIÇÃO	91
5.5.2	ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO	92
5.5.3	CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS	94
5.5.4	CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS	95
5.6	INFLUÊNCIA DA REMOTICIDADE DO PLASMA .	97
5.6.1	A TAXA DE DEPOSIÇÃO	98
5.6.2	ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO	99
5.6.3	CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS	101
5.6.4	CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS	102
5.7	A ENERGIA DE ATIVAÇÃO DAS PELÍCULAS .	104
6	CONCLUSÃO	107
	ANEXO	109
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

LISTA DE FIGURAS

FIGURA N°	TÍTULO	PÁGINA
2.1	Densidade de estados para amostras de Si-a crescidas por (1) Descarga luminosa, $T_s = 520$ K, (2) Descarga luminosa, $T_s = 350$ K e (3) Evaporação à vácuo [13, 14].....	10
2.2	Distribuição temporal média do potencial em função da distância num sistema de DL com acoplamento capacitivo.....	12
2.3	Variação da concentração de hidrogênio com a polarização do substrato ($V_s = -400$ V).....	14
2.4	Concentração relativa de moléculas neutras na descarga de silano como função da potência (a), (b) e (d) mostram a concentração de SiH_4 (c) concentração de H_2 liberado pela decomposição do silano [23].....	15
2.5	Absorção integrada dos modos de "stretching" do SiH e SiH_2 como função da taxa de fluxo de silano. A linha tracejada refere-se à razão $[SiH]/[H]$, [23].....	16
2.6	Esquema da adição de SiH_2 , eliminação de H_2 [25].....	18
2.7	Espectro de transmissão no infravermelho para amostras de Si-a:H crescidas a diferentes potências de rf ($T_s = 230^\circ C$) [18].....	20
2.8	Modos de vibração molecular freqüências de vibração das ligações $Si:H_x$ [18].....	21
2.9	Correlação entre o hiato óptico E_0 e a razão H/Si. Os pontos experimentais correspondem a filmes depositados a temperaturas entre 140 e $400^\circ C$ da direita para a esquerda [26].....	22

FIGURA N°	TÍTULO	PÁGINA
2.10	Perfil de concentrações de B, H, SiN, C e O obtidos por análise SIMS para uma estrutura de multicamadas (nipi) ₉ , onde a primeira é do tipo "n" [40].....	24
2.11	Modelos propostos para a densidade de estados dos semicondutores amorfos: (a) modelo CFO, (b) hiato real para uma rede contínua sem defeitos, (c) o mesmo que (b) mas considerando níveis de defeitos e (d) modelo de Mott e Davis [3].....	26
2.12	Representação esquemática das diferentes configurações locais do átomo de silício segundo Adler [45]..	27
2.13	Densidade unieletrônica de estados para um semicondutor amorfo, ligado tetraedricamente, contendo uma distribuição de ligações insatisfeitas, correlacionadas espacialmente com $U < 0$ [44].....	28
2.14	Coefficiente de absorção, α , como função da energia do fóton, E, determinado à partir de medidas diretas de absorção óptica, da eficiência de coleção e de fotocondutividade [3].....	30
2.15	Diagrama da densidade de estados para ligas de Si-a:H mostrando a distinção entre estados de cauda e de defeitos profundos. (a), (b), (c) e (d) representam os mecanismos esperados de condução para elétrons [3].....	32
2.16	Comportamento ideal da curva $\ln \sigma \times 1000/T$ correspondente aos mecanismos de condução descritos na figura 2.15.	35
3.1	Representação esquemática dos reatores que utilizam as técnicas de: (a) RPECVD [57] e (b) PECVD por microondas [58] ou por ressonância ciclotron eletrônica [59].....	38
3.2	Representação esquemática do reator PECVD.....	40
3.3	Câmara do analisador de gases residuais.....	43

FIGURA N°	TÍTULO	PÁGINA
3.4	Representação esquemática do porta-substratos.....	45
3.5	Pressões máxima e mínima de operação em função do fluxo dos gases. O detalhe apresenta a faixa usual de deposição de películas.....	48
3.6	Curva da variação da pressão de deposição com o tempo devido à troca gasosa. Sobressaltos na curva da pressão são provocados pelo acionamento da válvula do MFC.....	50
3.7	Curva de Paschen para o silano.....	53
3.8	Curva de Paschen para o hidrogênio...	54
4.1	Sistema utilizado para as medidas de condutividade no escuro, fotocondutividade e energia de ativação.....	64
5.1	Influência da potência e do tipo do eletrodo de rf sobre a taxa de deposição.....	69
5.2	Espectros de absorção no infravermelho do modo "stretching" das amostras depositadas à pressão de 200 mtorr, temperatura de 250 °C, fluxo de silano de 10 ml/min em função da densidade de potência, para diferentes tipos de eletrodo.....	70
5.3	Variação do conteúdo de hidrogênio das películas com o aumento da potência, para três tipos de eletrodos.....	72
5.4	Variação da incorporação relativa de Si-H/Si-H ₂ em função da potência, para três tipos de eletrodos.....	73
5.5	Variação do hiato óptico com a potência para diferentes tipos de eletrodos.....	74
5.6	Condutividade no escuro em função da densidade de potência de rf para três tipos de eletrodo.....	75

FIGURA N°	TÍTULO	PÁGINA
5.7	Fotossensibilidade em função da densidade de potência de rf para três tipos de eletrodo.....	75
5.8	Fotocondutividade em função da densidade de potência de rf para três tipos de eletrodo.....	76
5.9	Taxa de deposição em função da pressão de deposição.....	78
5.10	Espectros de absorção no infravermelho do modo "stretching" em função da pressão, para amostras depositadas à temperatura de 250 °C, fluxo de silano de 10 ml/min e densidade de potência de rf de 30 mW/cm ³ , utilizando a grade de 10 mm.	79
5.11	Variação do conteúdo de hidrogênio com a pressão de deposição.....	79
5.12	Variação da incorporação relativa de Si-H/Si-H ₂ com a pressão de deposição.....	80
5.13	Variação do hiato óptico em função da pressão de deposição.....	81
5.14	Condutividade no escuro em função da pressão de deposição.....	82
5.15	Fotossensibilidade em função da pressão de deposição.....	82
5.16	Fotocondutividade em função da pressão de deposição.....	83
5.17	Taxa de deposição das películas em função da temperatura dos substratos.	84
5.18	Espectros de absorção no infravermelho em função da temperatura de deposição para as amostras depositadas à densidade de potência de 30 mW/cm ³ , fluxo de silano de 10 ml/min, grade de 10 mm e pressão de 200 mtorr.....	86
5.19	Variação do conteúdo de hidrogênio com a temperatura de deposição.....	87

FIGURA N °	TÍTULO	PÁGINA
5.20	Incorporação relativa de Si-H/Si-H ₂ em função da temperatura de deposição.....	87
5.21	Variação do hiato óptico com a temperatura de deposição.....	88
5.22	Condutividade no escuro em função da temperatura de deposição.....	89
5.23	Fotocondutividade em função da temperatura de deposição.....	90
5.24	Fotossensibilidade em função da temperatura de deposição.....	90
5.25	Variação da taxa de deposição com o fluxo de silano.....	92
5.26	Espectros de absorção no infravermelho do modo "stretching", para amostras depositadas à temperatura de 250 °C, pressão de 200 mtorr, densidade de potência de 30 mW/cm ² , com a grade de 10 mm em função do fluxo de silano.....	93
5.27	Variação do conteúdo de hidrogênio com o fluxo de silano.....	93
5.28	Incorporação relativa de Si-H/Si-H ₂ com a variação do fluxo de silano....	94
5.29	Variação do hiato óptico com o fluxo de silano.....	95
5.30	Condutividade no escuro em função do fluxo de silano.....	96
5.31	Fotocondutividade em função do fluxo de silano.....	96
5.32	Fotossensibilidade em função do fluxo de silano.....	97
5.33	Variação da taxa de deposição em função da pressão de deposição em plasma remoto.....	98

FIGURA N°	TÍTULO	PÁGINA
5.34	Espectro de absorção no infravermelho do modo "stretching" em função da pressão em plasma remoto, para amostras depositadas à temperatura de 250°C, densidade de potência de 30 mW/cm ³ , com a grade de 10 mm e fluxos de 5 e 30 ml/min.....	99
5.35	Variação do conteúdo de hidrogênio em função da pressão de deposição em plasma remoto.....	100
5.36	Incorporação relativa de Si-H/Si-H ₂ em função da pressão de deposição em plasma remoto.....	101
5.37	Variação do hiato óptico em função da pressão de deposição em plasma remoto.....	102
5.38	Condutividade no escuro em função da pressão de deposição em plasma remoto.....	103
5.39	Fotocondutividade em função da pressão de deposição em plasma remoto.....	103
5.40	Fotossensibilidade em função da pressão de deposição em plasma remoto.....	104
5.41	Curvas do $\ln \sigma$ vs. $1000/T$ das amostras indicadas na legenda da figura. Os valores da E_A também são apresentados.....	105
A.1	Bandas de absorção do modo "stretching" em 2000 e 2100 cm ⁻¹ , desconvolucionadas.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	absorbância
c.a.	corrente alternada
c.c.	corrente contínua
C_H	conteúdo de hidrogênio
d	espessura da amostra
DL	descarga luminosa
CVD	deposição por vapor químico
DPECVD	deposição por vapor químico assistido por plasma direto
E	energia
E_A	energia de ativação
E_C	energia limiar da banda de condução
E_F	energia do nível de Fermi
E_V	energia limiar da banda de valência
E_o	hiato óptico
F	fluxo gasoso
h	constante de Planck
I	absorção integrada
I_o	intensidade luminosa
k	constante de Boltzmann
K	constante de proporcionalidade
l	largura do eletrodo
n_1	índice de refração
N_H	concentração de hidrogênio
P_d	pressão de deposição
Pot_{rf}	potência de rf
PECVD	deposição por vapor químico assistida por plasma

R_D^{-1}	condutância da amostra no escuro
R_{ph}^{-1}	condutância da amostra sob iluminação
rf	rádio freqüência
RPECVD	deposição por vapor químico assistido por plasma remoto
Si-a:H	silício amorfo hidrogenado
SiC-a:H	carbeto de silício amorfo hidrogenado
SiN-a:H	nitreto de silício amorfo hidrogenado
T	transmitância
TFF	transistor de filme fino
T_Z^q	representação de um defeito no material
T	temperatura
T_S	temperatura dos substratos durante a deposição
V_{dc}	potencial de auto-polarização do plasma
V_p	potencial do plasma
V_s	tensão de polarização do substrato
X	distância entre o anodo e o porta-substratos
Z	número de primeiros vizinhos
α	coeficiente de absorção
δ	espaçamento entre eletrodos
ν	freqüência do fóton
σ	condutividade
σ_D	condutividade no escuro
σ_{min}	condutividade metálica mínima
σ_{ph}	fotocondutividade
ω	número de onda

RESUMO

O grande desenvolvimento da microeletrônica nos últimos anos está diretamente ligado ao desenvolvimento de novos materiais, entre eles, o silício amorfo hidrogenado e suas ligas. Entretanto, muito há para estudar-se sobre suas propriedades físicas a fim de aprimorar-se o seu desempenho em dispositivos.

Várias técnicas têm sido utilizadas para a obtenção desses materiais. Dentre elas, a deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD) destaca-se pela possibilidade de depositar-se em vários tipos de substrato, inclusive em grandes áreas, a baixas temperaturas.

Com o objetivo de estudar-se as propriedades do silício amorfo e suas ligas, construiu-se um reator do tipo PECVD. Foram introduzidas inovações no reator a fim de se explorar a influência dos parâmetros de deposição sobre as propriedades optoeletrônicas do material. As modificações introduzidas foram estudadas em função das características de películas de silício amorfo não dopadas depositadas nesse reator.

Foram feitas medidas de espectrometria de absorção óptica no visível e no infravermelho para obtenção do hiato óptico, do conteúdo e da forma de incorporação do hidrogênio; medidas de condutividade e fotocondutividade e de energia de ativação.

"ABSTRACT"

The fast growth of microelectronics in the last years is directly related to development of new materials, among them a-Si:H and its alloys. However, a broad field of studies is open to understand their physical properties to improve material quality and device performance.

Many techniques have been used to obtain these materials. Among others, PECVD is outstanding due to the possibility to grow films in different types of substrates, in large areas, and at low temperatures.

Aiming the study of the properties of a-Si:H and its alloys, a PECVD reactor was built. Innovations were introduced in the reactor to investigate the influence of deposition parameters on optoelectronics properties of the materials.

The introduced changes was studied by the characterization of undoped amorphous silicon deposited in the reactor.

Infrared and visible absorption measurements were carried out to obtain the optical gap, hydrogen contents and bond configuration of the incorporated hydrogen; dark conductivity and photoconductivity were measured in the samples, to assess film quality.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

Vivemos um momento em que a eletrônica tem experimentado grandes avanços tecnológicos baseados, em boa parte, nos dispositivos de semicondutores cristalinos, especialmente o silício. Algumas das principais propriedades dos materiais semicondutores são (1) o coeficiente de temperatura negativo da resistência, (2) o potencial termoelétrico alto, em geral, positivo ou negativo em relação a um dado metal e, (3) a sensibilidade à luz. Entretanto, o seu aspecto mais importante deve ser a possibilidade de controlar-se o tipo da condutividade do material pela introdução de impurezas dopantes. A aplicação desses materiais em dispositivos eletrônicos só foi possível através dos estudos de suas propriedades físicas através do Teorema de Bloch que, por meio da periodicidade dos átomos na rede cristalina, descreve perfeitamente os fenômenos de transporte de cargas elétricas e da absorção óptica.

A partir do fim da década de 60, muito interesse têm suscitado os semicondutores amorfos que, com o bem estabelecido alicerce cristalino como ponto de partida, oferecem novas fronteiras para a pesquisa e para o desenvolvimento tecnológico.

Ao contrário dos semicondutores cristalinos, que podem ser modelados com o uso do teorema de Bloch, os amorfos não têm tal ferramenta para descrição de seus fenômenos físicos. A descrição desses fenômenos é feita através da analogia com o cristalino, enquanto que os fenômenos que são únicos, ou ao menos de conhecimento relativamente recente, são relacionados à física dos sistemas amorfos.

Somente a partir de 1975, quando W.E.Spear e P.G.LeComber obtiveram sucesso no controle da dopagem p e n no silício amorfo hidrogenado (Si-a:H) usando a técnica de descarga luminosa no gás silano (SiH_4) [1], é que o Si-a:H se tornou um material promissor para aplicação em dispositivos eletrônicos.

A incorporação do hidrogênio ao silício amorfo reduz o número de estados de defeitos eletronicamente ativos no pseudo hiato de energia, possibilitando, portanto, a dopagem do tipo p ou n via incorporação de elementos dos grupos III ou V.

O grande interesse no estudo do silício amorfo hidrogenado fundamenta-se em suas propriedades listadas na tabela 1.1, que o tornam atraente para muitas aplicações. Em particular, o seu baixo custo de obtenção comparado ao do silício cristalino, e a possibilidade de construir-se dispositivos de grandes áreas, permitem sua aplicação onde o silício cristalino seria muito dispendioso.

São características do silício amorfo hidrogenado como a alta fotocondutividade, o elevado coeficiente de absorção na faixa da luz visível e a possibilidade de deposição em

diferentes tipos de substratos, inclusive em grandes áreas, que justificam seu emprego e o de suas ligas em aplicações como: células solares, transistores de filmes finos (TFFs) para o endereçamento e chaveamento de visores de cristal líquido, rastreadores de imagem, eletrofotografia, sensores de imagem, memórias ópticas, etc.

Tabela 1.1 Propriedades mais importantes do Si-a:H para aplicação em dispositivos eletrônicos.

Importantes Propriedades dos Filmes de Si-a:H para Aplicações Eletrônicas
<ul style="list-style-type: none"> - baixa temperatura de deposição (250°C) - crescimento em grandes áreas, sobre vários tipos de substratos: vidro, metais, plásticos flexíveis, etc. - elevada resistência mecânica (dureza) - quimicamente muito estável - alta fotocondutividade - a condutividade elétrica à temperatura ambiente pode ser controlada em até dez ordens de grandeza por dopagem - fácil produção seqüencial de material tipo-p ou tipo-n apenas alternando-se a mistura gasosa - aplicação das técnicas fotolitográficas convencionais desenvolvidas para o silício cristalino.

Nos dias de hoje vários são os produtos que incorporam dispositivos de silício amorfo. Já no ano de 1988 esses produtos resultaram em vendas estimadas em meio bilhão de dólares [2].

A tabela 1.2 mostra os produtos baseados em dispositivos de silício amorfo já disponíveis no mercado e

a tabela 1.3, as possíveis futuras aplicações que se acredita estarem sendo comercializados dentro dos próximos cinco anos.

Tabela 1.2 - Dispositivos de Si-a:H em comercialização.

Dispositivos e produtos de Si-a:H em comercialização em 1988	
DISPOSITIVOS	PRODUTOS
células solares	calculadoras, relógios, carregadores de baterias, etc.
fotorreceptores	eletrofotografia, impressoras com LEDs
fotocondutores	sensores de cor, sensores de luz
sensores de imagem	sensores de imagem tipo contato "lousas eletrônicas"
camadas de controle solar	vidros refletores de calor
transistores de filmes finos (TFF)	"display", televisores, circuitos lógicos para sensores de imagem
TFFs de alta tensão	impressoras

Tabela 1.3 - Aplicações do Si-a:H em novos dispositivos.

Outras aplicações propostas para o silício amorfo	
DISPOSITIVOS	PRODUTOS
detetores de partículas carregadas	tubos de imagem
sensores de posição	LEDs
sensores de ambiente (TFFs)	gravação óptica
camadas de passivação	detetores e moduladores rápidos
diodos	CCDs
FETs de dupla porta	memórias
transistores bipolares	"Strain Gauges"
guias de ondas ópticas	máscaras fotolitográficas

CAPÍTULO 2

PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO SILÍCIO AMORFO

2.1 O QUE É UM SÓLIDO AMORFO

Os termos material vítreo ou não cristalino têm sido usados como sinônimo do termo material amorfo.

Um vidro ou um material amorfo ideal é um sólido em equilíbrio interno no qual há, assim como no sólido cristalino, um conjunto definido de posições de equilíbrio ao redor das quais os átomos oscilam. Contudo, em contraste com os sólidos cristalinos, nem o vidro ideal nem o material amorfo exibem simetria translacional [3].

A visão mais presente da estrutura dos vidros e materiais amorfos é derivada dos postulados de Zachariasen (1932) [4], que argumentou que, sendo a energia mecânica do vidro da mesma ordem da energia do cristal, então os átomos nos materiais amorfos são ligados por forças que são essencialmente as mesmas dos cristais; os átomos devem oscilar em torno de posições de equilíbrio definidas.

Como nos cristais, a classificação dos semicondutores amorfos é determinada pelo tipo da ligação química, que é responsável direta pela energia de coesão do material, isto é, pelo primeiro número de coordenação [5].

Materiais amorfos do tipo covalente incluem os

materiais ligados tetraedricamente tais como o silício e o germânio, nos quais há, exclusivamente, desordem posicional. Esses materiais são pobres sob o ponto de vista tecnológico por possuírem alta densidade de estados localizados. Como veremos, somente com a adição de átomos de hidrogênio e/ou halogêneos, a densidade de estados é reduzida a valores aceitáveis. Nessa vasta categoria incluem-se ligas do tipo Si-a:H, Si-a:F:H e Si-a:Cl:H, onde existe desordem posicional, bem como, composicional.

Outros materiais tais como ligas de SiC-a:H e SiN-a:H, onde se espera haver também desordem composicional, também são incluídas nessa categoria.

2.2 CONCEITOS BÁSICOS

O sucesso da teoria de bandas de energia na física do estado sólido está ligado à obtenção da relação $E(k)$ (energia em função do vetor de onda), que envolve a consideração de uma cadeia periódica de átomos e, através das funções de onda de Bloch, permite descrever os estados de energia possíveis para os elétrons e lacunas. Isso leva ao conceito de um hiato de energia proibida. Implícito nesses termos, está a vital importância da periodicidade dos átomos. Entretanto, conforme ressaltou Adler [5], a ênfase na periodicidade é, na realidade, um dispositivo teórico para tornar o problema tratável do ponto de vista quantitativo. Usando simetria translacional, as propriedades opto-eletrônicas do material podem ser

prognosticadas dentro da "ordem de curto alcance". Por exemplo, em experimentos de difração de elétrons e raios-X, pode-se notar que os arredores dos primeiros vizinhos no Si-a são, aproximadamente os mesmos de um cristal. Através de dados de fotoemissão, Ley et al. [6] sugerem que a densidade de estados nas fases líquida e não cristalina de um material, não difere grandemente do seu correspondente estado cristalino. Dessa forma, primeiramente são as mudanças na ordem de curto alcance, ao invés da perda da ordem de longo alcance que, através de pequenas variações nos ângulos e comprimentos das ligações dos átomos da rede, têm efeito importante sobre a densidade de estados e a mobilidade dos portadores.

Como esperado, a desordem inerente aos semicondutores amorfos tem uma profunda influência em suas propriedades eletro-ópticas. A principal delas é na estrutura de bandas do semicondutor amorfo, que apresenta uma distribuição contínua de estados permitidos, localizados na região onde seria a banda proibida, constituindo-se na verdade num "pseudo-hiato". Esse "pseudo-hiato" apresenta as chamadas "caudas" das bandas de condução e valência, constituídas por estados originados pela desordem nas ligações atômicas e uma alta densidade de estados profundos (meio do hiato) provenientes, principalmente, de ligações incompletas ("dangling bonds"), impurezas, etc.

2.3 CINÉTICA DE CRESCIMENTO

2.3.1 INTRODUÇÃO

Películas finas de silício amorfo têm sido preparadas usando técnicas de deposição tais como: descarga luminosa (DL ou Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)) [7], deposição a partir da fase vapor convencional (CVD) [8], CVD foto-induzido [9] e bombardeamento catódico ("Sputtering") [10].

Dentre essa variedade de métodos, o PECVD é tecnologicamente mais maduro e/ou tem algumas vantagens do ponto de vista da produção em massa. Entretanto, a cinética que fundamenta o crescimento do filme a partir do plasma reativo de uma descarga luminosa fora do equilíbrio ainda não é bem entendida, fazendo-se necessária sua melhor compreensão a fim de melhor controlar os processos de deposição, bem como as propriedades dos filmes resultantes.

Os filmes crescidos por evaporação de silício e bombardeamento catódico revelavam que a densidade de estados localizados no hiato de mobilidade era muito alta para aplicações em dispositivos. No início, nos anos 70, pesquisadores da Universidade de Dundee [11] revelaram que os filmes de Si-a crescidos por descarga luminosa, preparados a partir do gás silano (SiH_4), possuíam uma densidade de estados mais baixa que a dos materiais produzidos por outros métodos. Brodsky et al. (1970) [12], sugeriram que uma das razões para as promissoras

propriedades do Si-a obtido por descarga luminosa de SiH_4 era a presença do hidrogênio no plasma que, incorporando-se à rede, teria o efeito de saturar as ligações pendentes ("dangling bonds") durante o crescimento.

As películas de Si-a depositadas em plasma de descarga luminosa apresentavam densidade de estados no centro do "gap" de no mínimo duas ordens de grandeza menores do que as depositadas por "sputtering" ou evaporação, como pode ser visto na figura 2.1 [13,14]. A razão dessa menor densidade de estados localizados nas películas depositadas por descarga luminosa é associada à incorporação do hidrogênio em porcentagens atômicas de cerca de 10% ou mais, o que permite referir-se a estas películas como ligas de silício amorfo hidrogenado.

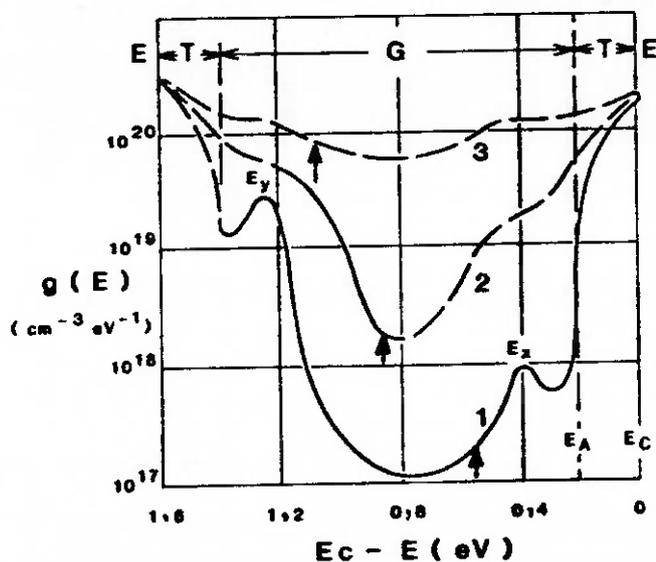


Fig. 2.1 Densidade de estados para amostras de Si-a crescidas por (1) Descarga Luminosa, $T_s = 520$ K, (2) Descarga Luminosa, $T_s = 350$ K e (3) Evaporação à vácuo [13,14].

2.3.2 DESCARGA LUMINOSA NO GÁS SILANO

A descarga luminosa em um gás pode ser obtida por meio de rádio frequência (rf) ou um campo elétrico c.c.. Em uma descarga luminosa c.c., elétrons são excitados pelo impacto de íons positivos que colidem com o catodo. Estes elétrons são acelerados de volta para o anodo, e no caminho, colidem com as moléculas do gás ionizando-as. A energia ganha pelos elétrons vem do campo elétrico aplicado. Contudo, na descarga tipo rf os elétrons adquirem energia da variação temporal do campo elétrico. Conseqüentemente, descargas rf podem ser operadas a pressões menores do que a descarga c.c., uma vez que o caminho livre médio dos elétrons aumenta, favorecendo as colisões. Os reatores podem ser planares acoplados indutiva ou capacitivamente, sendo esse último o predominantemente usado. Uma análise mais detalhada de um reator do tipo PECVD será feita mais adiante.

A figura 2.2 mostra a distribuição temporal média do potencial entre a placa de rf (catodo) e o substrato aterrado (anodo).

Os radicais e átomos gerados no plasma pela dissociação do SiH_4 através do impacto dos elétrons primários, viajam até a superfície do filme em crescimento por meio de um processo de difusão na fase gasosa, incluindo reações colisionais, na maioria das vezes com moléculas de SiH_4 , e são adsorvidas na superfície (adsorção). Alguns deles difundem sobre a superfície

(difusão superficial) e fazem ligações químicas em alguns sítios, formando uma estrutura amorfa (recombinação), enquanto outros são desorvidos dependendo do seu coeficiente de adesão à superfície (desorção).

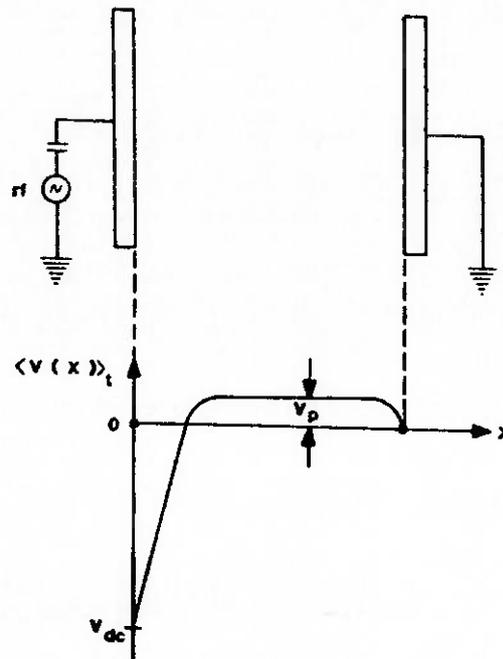


Fig. 2.2 - Distribuição temporal média do potencial em função da distância num sistema de DL com acoplamento capacitivo.

As propriedades optoeletrônicas dos filmes de Si-a:H obtidos por DL dependem de vários parâmetros de deposição tais como: pressão do gás, fluxo dos gases, temperatura do substrato, dissipação da potência no plasma e frequência de excitação.

A seguir consideraremos algumas das idéias correntes ligadas à cinética do crescimento e sua influência nas propriedades optoeletrônicas dos materiais.

Tem sido mostrado [13,15,16] que a densidade de estados localizados é criticamente controlada pela

temperatura de deposição (T_s) do substrato. É a mudança fundamental de uma estrutura tipo polimérica (SiH_x , $x = 2$ ou 3)_n para amostras depositadas a baixas temperaturas, para uma com predomínio de monohidretos de silício à alta T_s , que tem um maior efeito sobre a redução da densidade de estados e , conseqüentemente, do hiato E_g [17,18].

A pressão dos gases durante a deposição afeta as propriedades do filme, uma vez que a alta pressão induz polimerização na fase gasosa [19,20] e, conseqüentemente, aumenta a incorporação de grupamentos SiH_2 e SiH_3 , levando a películas de propriedades mais pobres para uso em dispositivos eletrônicos.

A polarização do substrato também influencia a incorporação de hidrogênio nas amostras, como pode ser visto na figura 2.3. O aumento do campo elétrico nas proximidades do catodo (figura 2.2), eleva a energia cinética dos elétrons, o que promove a dissociação do SiH_4 a taxas maiores e, em conseqüência, o aumento da incorporação de hidrogênio às amostras (Perrin et al., 1979) [21].

Matsuda e Tanaka (1982) [22] identificaram a concentração relativa de espécies neutras e iônicas dentro do plasma por espectroscopia de massa. Notou-se que, com o aumento da potência de rf de 2 W a 20 W, a concentração de espécies iônicas aumentam em até duas ordens de grandeza e são três a quatro vezes menores do que a concentração de espécies neutras. Notou-se também que, com o aumento da potência, há um aumento considerável na densidade de

hidrogênio na forma molecular . Estes fatos indicam que as espécies iônicas não são os principais precursores para a deposição de Si-a:H. Observaram, ainda, uma proporcionalidade unitária entre a intensidade de emissão do Si^* e do SiH^* (espécies emissivas) e a taxa de deposição à diferentes condições de plasma.

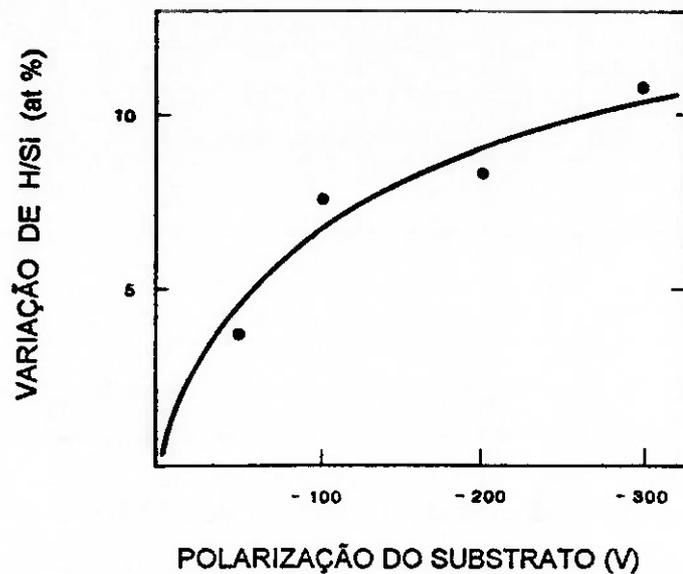


Fig. 2.3 - Variação da concentração de hidrogênio com a polarização do substrato ($V_s = -400$ V) [21].

Especula-se dos resultados acima que o processo primário de impacto dos elétrons gera uma variedade de radicais neutros, espécies iônicas e emissivas e, que os principais precursores para a deposição do filme são o SiH_2 e o SiH_3 .

Os trabalhos de Turban et al. (1980) [23] mostraram que a dissociação do SiH_4 é menos eficiente para potências de rf menores e a conseqüente formação de H_2 tem efeito

inverso. Conclui-se também que a decomposição de SiH_4 procede mais prontamente para taxas de fluxo mais baixas e pressões maiores. Esses resultados são mostrados na figura 2.4.

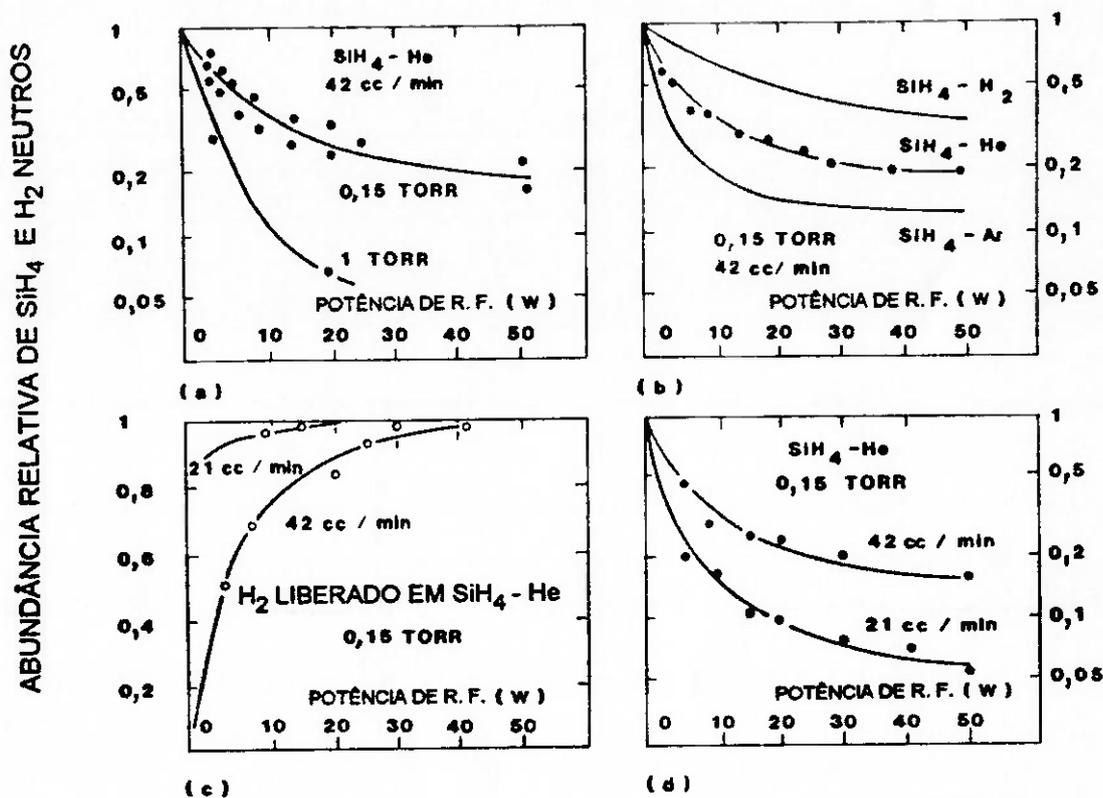


Fig. 2.4 - Concentração relativa de moléculas neutras na descarga de silano como função da potência : (a), (b) e (d) mostram a concentração de SiH_4 . (c) concentração de H_2 liberado pela decomposição do silano [23].

Estas observações, acopladas com medidas de absorção no infravermelho nas amostras, sugerem que nas condições em que o silano não é inteiramente dissociado, os filmes contêm uma maior quantidade de unidades Si-H em relação a Si- H_2 e Si- H_3 . Pelo uso de espectroscopia de emissão ótica, Hirose et al. (1981) [24] notaram que a emissão

correspondente ao H atômico aumentava mais rapidamente do que para o SiH, quando o fluxo era diminuído. A figura 2.5 mostra a importância das espécies reativas SiH e H pela correlação entre a taxa de concentração de SiH/H no plasma e o significativo aumento de unidades SiH₂ para baixos fluxos, onde espera-se que o SiH₄ dissocie mais rapidamente.

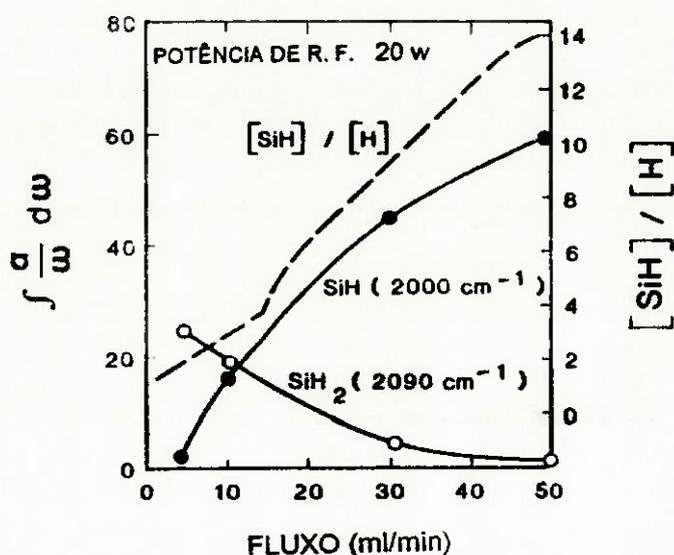
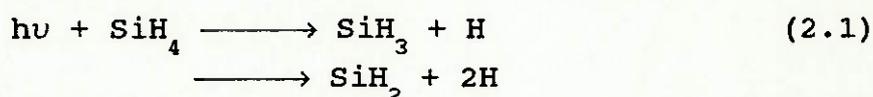


Fig. 2.5 - Absorção integrada dos modos de "stretching" do SiH e SiH₂ como função da taxa de fluxo de silano. A linha tracejada refere-se à razão [SiH]/[H], [23].

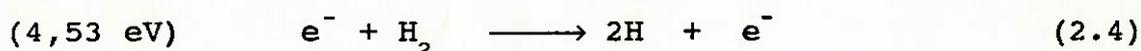
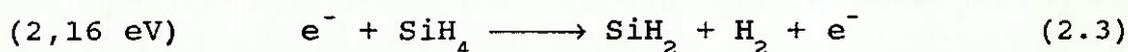
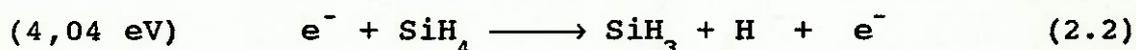
Em geral, o conteúdo de hidrogênio das ligas baseadas em Si-a está aproximadamente na faixa de 0,1 - 0,3, que é muito menor do que a taxa H/Si = 4 para o plasma de SiH₄ puro. O modelo para a cinética do crescimento feito por Kampas e Griffith (1981) [25] e Kampas (1982) [26] incorpora o processo de eliminação do hidrogênio. Eles assumem que radicais livres SiH₂ reagem com a ligação Si:H

na superfície em crescimento e produzem um complexo ativado que elimina H_2 . A quantidade de H remanescente depende da competição entre a eliminação de H_2 e a desativação do complexo.

A produção de radicais e do hidrogênio atômico no plasma pode ser dada pelas reações



com $h\nu = 9,4$ eV e rendimento quântico de 0,17 e 0,83 respectivamente (Perkins et al., 1979) [27], e a fonte de H em plasma de rf com as respectivas energias associadas [26]



A energia eletrônica necessária para produzir unidades SiH_2 é menor do que a para unidades SiH_3 . Entretanto há forte evidência de que, mais do que SiH_2 , são as espécies SiH_3 que podem ser mais importantes durante o crescimento do filme [28,29]. O modelo desenvolvido por Kampas et al (1981) [25], envolvendo adição de SiH_2 , eliminação de H_2 e ligações cruzadas é mostrado na figura 2.6, que corresponde à baixa decomposição do SiH_4 (baixa potência de rf, alto fluxo).

Para alta decomposição do SiH_4 (alta potência de rf,

baixo fluxo), o fluxo de hidrogênio na superfície em crescimento aumenta, podendo quebrar as fracas ligações Si-Si, levando a um material com aumento na densidade de spins e ocorrência de estruturas tipo colunar [30] no filme.

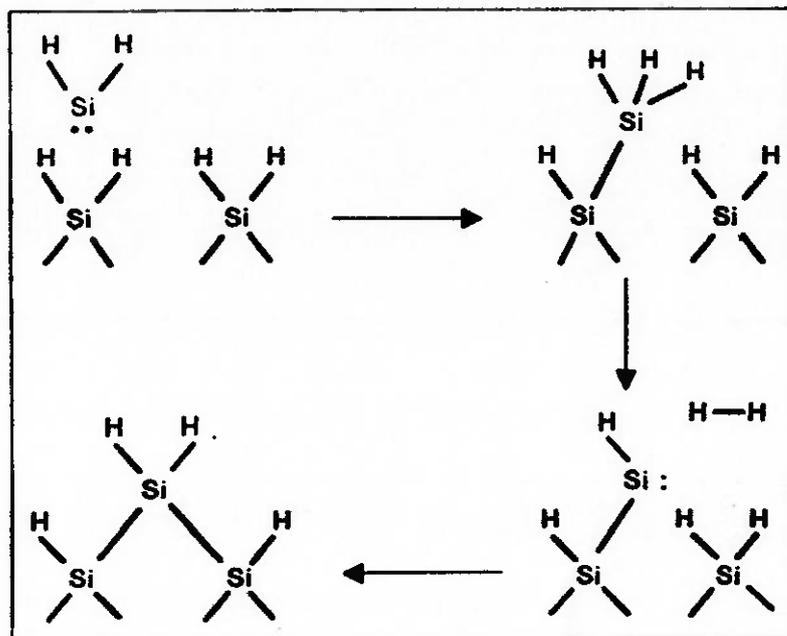


Fig. 2.6 - Esquema da adição de SiH_2 , eliminação de H_2 [25].

Uma confirmação do modelo acima, provém do estudo da aplicação de campos magnéticos durante o crescimento por Taniguchi et al. (1980) [31]. Como um campo magnético aplicado ao plasma, em geral, diminui a temperatura do gás eletrônico, as reações (2.2) e (2.4) são mais difíceis de ocorrer, diminuindo assim a quantidade de SiH e H_2 no plasma com o aumento do campo magnético.

Usando a técnica de separação de radicais para o crescimento de filmes de Si-a:H, Matsuda (1983) [32] e

Matsuda e Tanaka (1986) [33] propuseram que o SiH_3 é o principal precursor, uma vez que seu tempo de vida para reação no plasma é muito maior que o dos outros radicais SiH_x .

2.4 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO

Geralmente, a estrutura dos sólidos amorfos pode ser classificada como uma rede aleatória contínua (Zallen, 1983) [34], cuja característica principal é a distribuição estatística da posição dos átomos. O átomo de Silício faz ligações covalentes com os quatro primeiros vizinhos, de forma tetraédrica, mas ao contrário do que ocorre na rede cristalina, as distâncias e os ângulos das ligações podem variar. Um pequeno aumento do comprimento da ligação (~ 1%) pode levar a uma distorção no ângulo da ligação [35]. Essas variações levam à perda da ordem local e, em última análise à perda da ordem de longo alcance.

A espectroscopia de infravermelho tem provado ser útil no estudo da configuração das ligações locais, através do estudo dos modos normais de vibração dos grupos SiH_x ($x = 1, 2$ ou 3) e de cadeias do tipo $(\text{SiH}_2)_n$.

Especificamente, as vizinhanças das ligações Si-H são caracterizadas por um modo de vibração a 2000 cm^{-1} ("stretching") e um a 630 cm^{-1} ("wagging"), enquanto que sítios com mais de um átomo de hidrogênio exibem características adicionais na faixa de frequências $840 - 890 \text{ cm}^{-1}$ ("bending"), bem como entre 2100 e 2150 cm^{-1}

("stretching").

A figura 2.7 mostra várias amostras fabricadas por DL com o gás SiH_4 diluído em Ar (5%) como uma função da potência de rf e com a temperatura do substrato mantida a $T_s = 230^\circ\text{C}$.

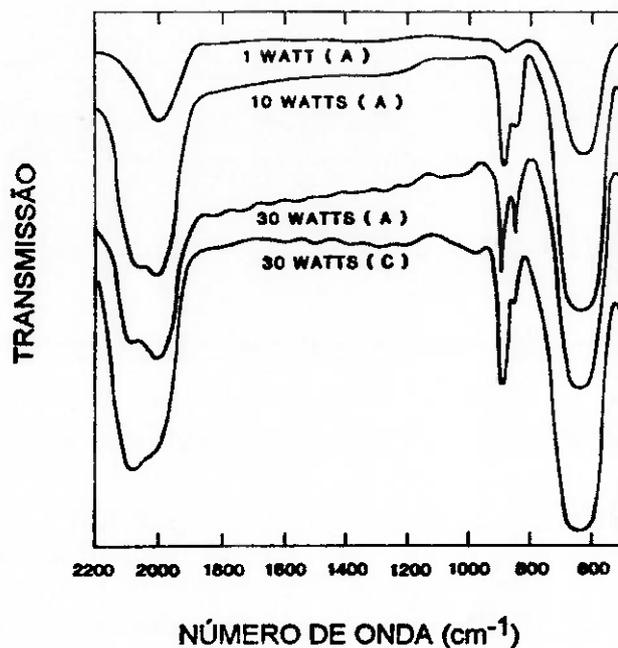


Fig. 2.7 - Espectro de transmissão no infravermelho para amostras de Si-a:H crescidas a diferentes potências de rf ($T_s = 230^\circ\text{C}$) [18].

Nota-se que a amostra depositada à menor potência de rf (1 watt), apresenta duas bandas de absorção mais pronunciadas, uma a 2000 cm^{-1} e outra a 630 cm^{-1} , indicando a presença de ligações Si-H. Com o aumento da potência para 10 e 30 watts, um pico adicional aparece a 2090 cm^{-1} e é acompanhado por uma pronunciada banda de absorção na faixa de $840 - 890\text{ cm}^{-1}$. Nota-se, portanto, que o aumento de potência leva a uma incorporação de ligações tipo SiH_x ($x = 2, 3$) e cadeias $(\text{SiH}_2)_n$, resultando em estados localizados

adicionais e conseqüente degradação do material. Estes grupos se fazem mais presentes nas amostras depositadas sobre o catodo (C na figura) do que nas depositadas sobre o anodo (A), indicando a influência da polarização do substrato na forma de incorporação do hidrogênio. Os tipos de ligação do hidrogênio ao silício, seus modos de vibração e a frequência associada são mostrados na figura 2.8.

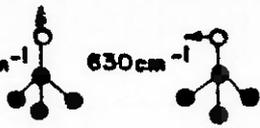
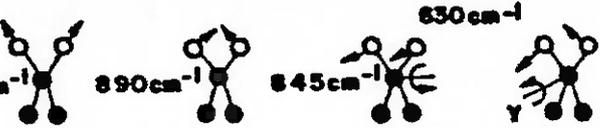
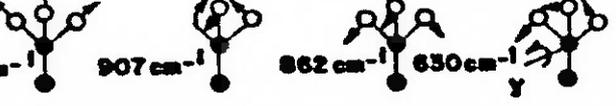
Tipo de ligação	Tipo de vibração ● Si ○ H
Si-H	 2000cm ⁻¹ 630cm ⁻¹ Stretching Bending
Si-H ₂	 2090cm ⁻¹ 890cm ⁻¹ 630cm ⁻¹ Stretching Bend scissors Rocking
(Si-H ₂) _n	 2090 2100cm ⁻¹ 890cm ⁻¹ 845cm ⁻¹ 630cm ⁻¹ Stretching Bend scissors Wagging Rocking
Si-H ₃	 2140cm ⁻¹ 907cm ⁻¹ 862cm ⁻¹ 630cm ⁻¹ Stretching Symmetric deformation Degenerate deformation Rocking

Fig. 2.8 - Modos de vibração molecular e frequências de vibração das ligações Si-H_x [18].

Materiais depositados a baixa temperatura apresentam maior concentração de hidrogênio do que a alta temperatura (figura 2.9), além de apresentarem um pico a 845 cm^{-1} , indicando a presença de cadeias de polisilanas. Estas cadeias parecem se desenvolver em regiões intersticiais entre colunas de material menos hidrogenado durante o crescimento [30]. Apesar disto, materiais depositados a baixa temperatura ($T_s = 80^\circ\text{C}$) por Hishikawa et al. (1990) [36] têm apresentado boas propriedades. Eles sugerem que reações superficiais ou relaxações estruturais na

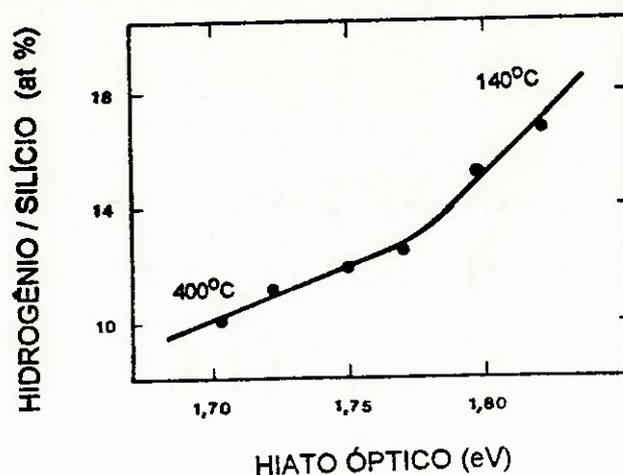


Fig. 2.9 - Correlação entre o hiato óptico E_g e a razão H/Si. Os pontos experimentais correspondem a filmes depositados a temperaturas entre 140 e 400 °C da direita para a esquerda [26].

superfície em crescimento no filme podem produzir Si-a:H de alta qualidade se a taxa de deposição for baixa.

A concentração de H pode ser determinada assumindo-se a energia do oscilador correspondente ao modo vibracional ativo do Si-H. Como a massa do hidrogênio é muito pequena

comparada à do silício, pode-se assumir que apenas o átomo de hidrogênio oscila. Mas isso pode levar a erros em amostras de alto conteúdo de hidrogênio, pois seus modos podem ser afetados pela (1) morfologia do filme, isto é, a presença de morfologia colunar, (2) pela presença de "vazios" com dimensões atômicas, e (3) pela presença de espécies poliméricas $(\text{SiH}_2)_n$.

Uma estimativa da concentração de hidrogênio nos filmes de Si-a:H pode ser obtida pelos métodos de Brodsky et al. [37], Connel et al. [38] e os coeficientes de proporcionalidade obtidos por Fang [39].

Há ainda outras impurezas que afetam as propriedades opto-eletrônicas do material, tais como oxigênio, carbono e nitrogênio. Uma técnica amplamente usada é a espectroscopia de Massa de Íons Secundários (SIMS). Um exemplo dessa técnica pode ser visto na figura 2.10 onde Tsai et al. (1983) [40] conseguiram detectar níveis de impurezas significativamente baixos $\sim 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

2.5 DENSIDADE DE ESTADOS

Para compreendermos melhor as propriedades eletro-ópticas do Si-a:H precisamos conhecer sua densidade de estados, ou seja, o número de estados disponíveis para os elétrons nos diferentes valores de energia que esses podem possuir.

A determinação da estrutura completa da densidade de estados de um dado material requer, geralmente, o

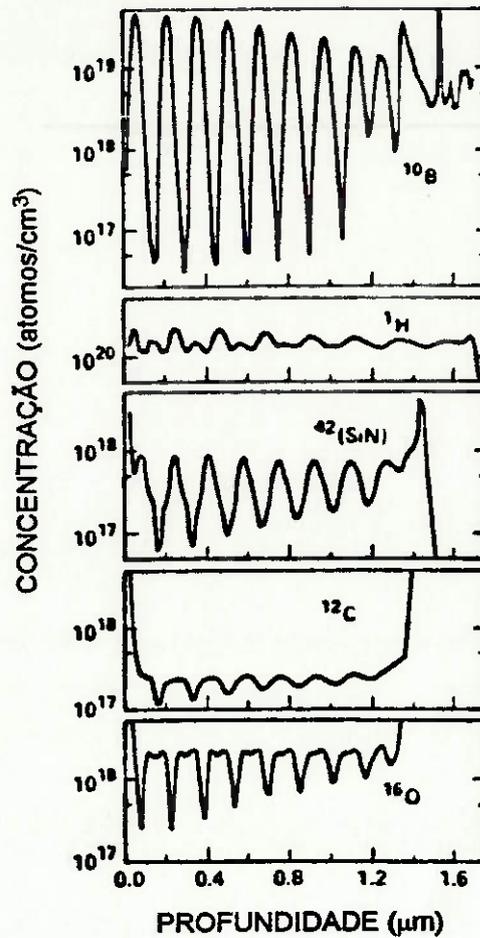


Fig. 2.10 - Perfil de concentrações de B, H, SiN, C e O obtidos por análise SIMS para uma estrutura de multicamadas (nipi)₉, onde a primeira é do tipo "n" [40].

conhecimento das posições de equilíbrio dos átomos (estrutura atômica), seus modos normais de vibração (estrutura de fônons) e a obtenção da estrutura eletrônica excitada. Embora a obtenção da densidade de estados seja possível dentro de certos limites para materiais cristalinos, onde a periodicidade ajuda na solução dos problemas por aproximações, é mais difícil de se obter em semicondutores amorfos.

Uma vez que as ligações químicas no silício amorfo

hidrogenado são predominantemente covalentes, há grandes forças que restringem localmente (1) o número de primeiros vizinhos Z , (2) os comprimentos das ligações (Si-Si e Si-H) e (3) os ângulos das ligações. Phillips (1979) [41], mostrou que as restrições dentro do sólido $\text{Si}_{1-x}\text{-a:H}_x$ podem ser satisfeitas se $Z = 2,45$. Uma vez que filmes de Si-a:H depositados por DL possuem $Z > 3$, as tensões resultantes podem, na maioria dos casos, serem aliviadas por distorções de $\pm 10^\circ$ nos ângulos de ligações (Moss e Graczyk, 1969) [42] e por distorções nos comprimentos das ligações, como mostrado por Polk (1971) [35]. Essas variações levam à perda da ordem de longo alcance e resultam na existência de caudas nas bandas de valência e condução, cuja extensão depende da quantidade de desordem inerente.

Os primeiros modelos para a densidade de estados foram propostos por Cohen-Fritzche-Ovshinsky (CFO) (1969) [43] e Mott e Davis (1968) [44] e são mostrados na figura 2.11.

A desordem posicional, associada à desordem composicional, resulta numa grande densidade de estados no meio da banda. Isso faz com que o nível de Fermi seja fixado nessa região. No modelo CFO (figura 2.11a) esse nível é obtido pela sobreposição das caudas das bandas de valência e condução, enquanto que, no de Mott (figura 2.11d), a fixação do E_F se dá pela sobreposição das bandas de estados aceitadores e doadores associados a um mesmo defeito.

Adler (1978) [45] propôs uma nomenclatura associada a cada tipo de defeito, onde uma ligação tetraédrica (T) com

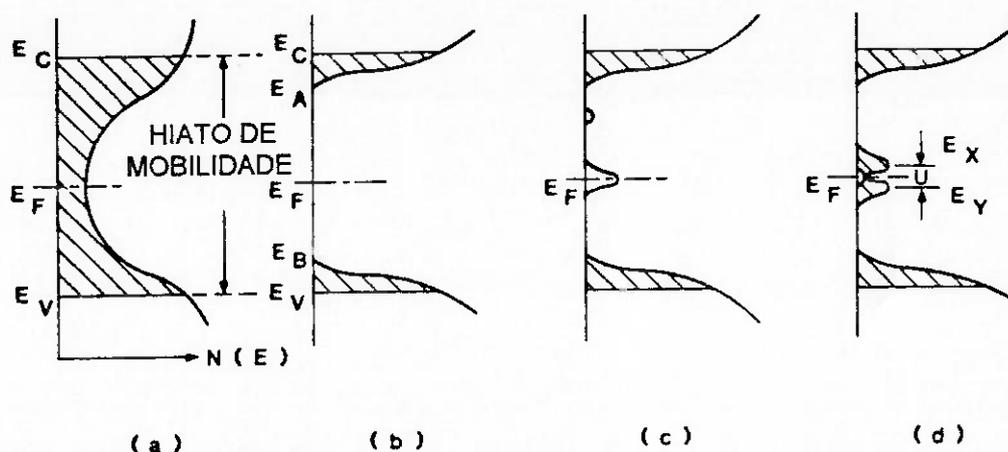


Fig. 2.11 - Modelos propostos para a densidade de estados dos semicondutores amorfos: (a) modelo CFO, (b) hiato real para uma rede contínua sem defeitos, (c) o mesmo que (b) mas considerando níveis de defeitos e (d) modelo de Mott e Davis [3].

um número de coordenação z e um estado de carga q pode ser representado por T_z^q . O defeito mais simples possível é uma ligação pendente ("dangling bond"), correspondente ao centro T_3^0 e o estado fundamental pode ser representado por T_4^0 . Estas e outras configurações são apresentadas na figura 2.12.

Estimativas feitas por Adler através do modelo de ligação forte, sugerem que as ligações pendentes T_3^0 produzem dois estados no hiato, um mais baixo, preenchido, (T_3^-) e outro acima, vazio, (T_3^+), separados pela energia U de repulsão entre seus "spins" opostos. Esta energia é desprezível para os estados estendidos, mas da ordem de algumas dezenas de eV para estados localizados.

Um dos aspectos mais marcantes das ligas baseadas em Si-a:H é que elas podem ser dopadas e assim, podem exibir variações na condutividade de até 10 ordens de grandeza.

Contudo, diferente do caso do silício cristalino, as dopagens com fósforo (P) e boro (B) não levam à degenerescência. Além disso, a eficiência de dopagem é menor do que a unidade (Spear [46]) e indica que os átomos dopantes introduzem estados de defeitos adicionais, que agem como centros de recombinação (Magarino et al. [47]).

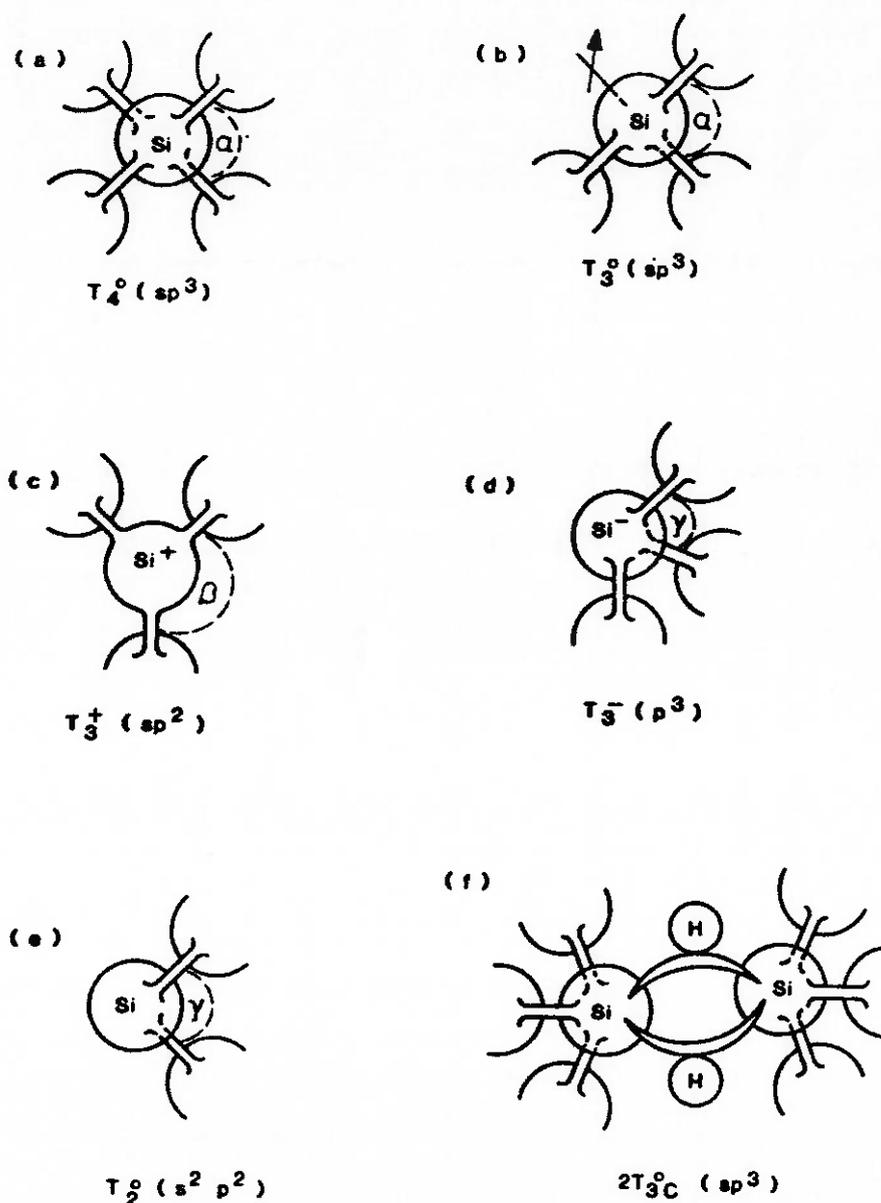


Fig. 2.12 - Representação esquemática das diferentes configurações locais do átomo de silício segundo Adler [45].

Como este trabalho destina-se ao estudo das propriedades do material intrínseco, não cabe aqui uma completa descrição das propriedades dos materiais dopados.

Na figura 2.13 pode-se ver a densidade efetiva unieletrônica de estados para um semiconductor amorfo sem impurezas dopantes obtido por Adler (1984) [48].

Várias técnicas têm sido aplicadas na obtenção do espectro da densidade de estados em filmes de Si-a:H. São elas, entre outras: efeito de campo, corrente limitada por carga espacial (SCLC), capacitância-tensão (C-V) e espectroscopia transitória de níveis profundos (DLTS). Os resultados variam de $10^{15} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ a $10^{17} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ em $E = E_f$ para filmes produzidos por processos similares.

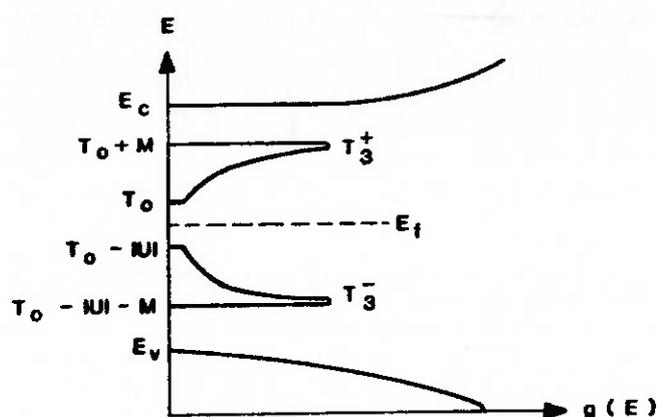


Fig. 2.13 - Densidade unieletrônica de estados para um semiconductor amorfo, ligado tetraédricamente, contendo uma distribuição de ligações insatisfeitas, correlacionadas espacialmente com $U < 0$ [44].

2.6 ABSORÇÃO ÓPTICA

2.6.1 LIMIAR DE ABSORÇÃO ÓPTICA NOS SEMICONDUTORES CRISTALINOS

A determinação experimental do limiar de absorção óptica de um semicondutor cristalino pode ser facilmente verificada através de um aumento bem definido na absorção óptica, em uma determinada energia, sugerindo o conceito de um hiato óptico E_0 .

Há dois tipos de transições ópticas entre a banda de valência, cheia, e a banda de condução, não ocupada (Pankove, 1971 [49], Wooten, 1972 [50]): direta e indireta. A transição direta é aquela em que há conservação do momentum do elétron (ex. GaAs cristalino). Na "transição indireta" a excitação para estados eletrônicos de energias mais baixas é proibida pela não conservação do momentum do cristal. Em um processo secundário, fonons participam na transição óptica adicionando seu momentum ao do fóton absorvido, conservando o momentum do cristal (ex. c-Si). Para ambas as transições o limiar é bem pronunciado.

2.6.2 LIMIAR DE ABSORÇÃO ÓPTICA NOS SEMICONDUTORES AMORFOS

Em contraste com o semicondutor cristalino, o limiar de absorção óptica dos semicondutores amorfos é difícil de se definir experimentalmente. Uma maior complicação advém das diferentes condições de obtenção do material (pressão,

temperatura, recozimento, etc), que freqüentemente exibe grandes diferenças em suas propriedades ópticas. Assim, uma análise das mudanças do hiato óptico devido às condições de deposição pode ser mais facilmente entendida do que propriamente sua magnitude.

À parte dos deslocamentos no limiar, há uma notável similaridade nas formas dos limiares de absorção destes materiais. Como descrito por Tauc (1970) [51] e ilustrado na figura 2.14, existem na curva de absorção, três regiões de maior interesse A, B e C que são discutidas a seguir.

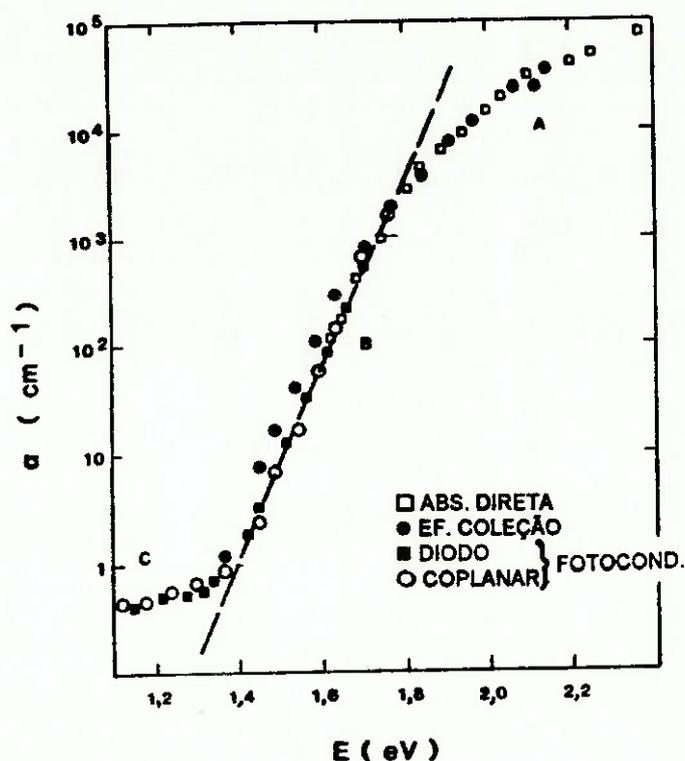


Fig. 2.14 - Coeficiente de absorção, α , como função da energia do fóton, E , determinado à partir de medidas diretas de absorção óptica, da eficiência de coleção e de fotocondutividade [3].

A região A, onde o coeficiente de absorção $\alpha \geq 10^4 \text{cm}^{-1}$, diz respeito ao fenômeno de transições ópticas diretas e indiretas entre as bandas de condução e valência. Desconsiderando a formação de excitons (a interação elétron-lacuna) e assumindo bandas parabólicas simples para a densidade de estados, o coeficiente de absorção $\alpha(h\nu)$ para transição direta é dado por:

$$\alpha(n_1, h\nu) = B (h\nu - E_0)^n \quad (2.5)$$

onde n_1 é o índice de refração e $n = 2$ ou 3 , dependendo se a transição é quanticamente permitida ou proibida. Em geral, usa-se $n = 2$ para ligas de Si-a:H que leva, geralmente, a valores de E_0 na faixa de $1,7 - 1,8$ eV. Tem sido mostrado experimentalmente que para ligas de Si-a:H produzidas por DL, o hiato óptico E_0 , definido pela eq.(2.5), correlaciona-se com o conteúdo de hidrogênio dentro do filme como mostrado na figura 2.9. Este resultado é consistente com a teoria proposta por Papaconstantopoulos et al. (1981) [52].

Virtualmente todos os semicondutores amorfos apresentam uma região exponencial B na faixa de $1 \text{cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{cm}^{-1}$. Essa região refere-se às "caudas" de Urbach e muitos mecanismos têm sido propostos para explaná-la, tais como: variações no hiato devido a flutuações de densidade, alargamento da borda da banda ou a presença de estados excitônicos induzidos por campos elétricos internos. Para ligas de Si-a:H, Cody et al. (1981) [53] concluíram que

seus dados sobre a cauda de Urbach, a borda exponencial e o hiato óptico são controlados pela extensão da desordem estrutural e térmica na rede.

A região C, $\alpha \leq 1\text{cm}^{-1}$, pode ser relacionada às transições intrabandas, oriundas de estados profundos no hiato e/ou defeitos.

2.7 TRANSPORTE ELÉTRICO

Os processos de condução elétrica no Si-a:H também são diretamente controlados pela densidade de estados localizados na banda proibida, que proporcionam diferentes mecanismos de condução, tanto nos estados estendidos das bandas, como nos estados localizados das caudas e do meio da banda, como pode ser visto na figura 2.15. Assim, os

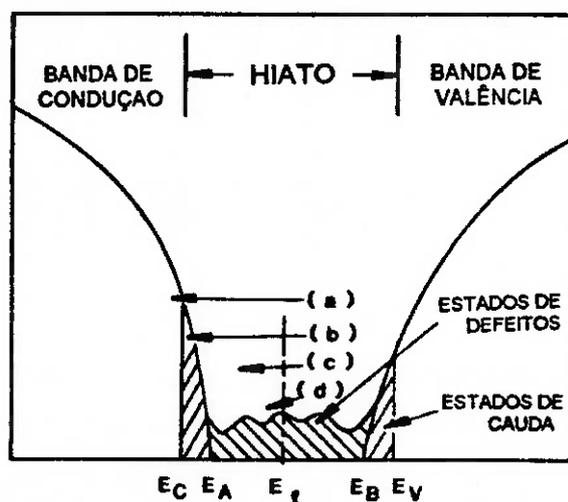


Fig. 2.15 - Diagrama da densidade de estados para ligas de Si-a:H mostrando a distinção entre estados de cauda e de defeitos profundos. (a), (b), (c) e (d) representam os mecanismos esperados de condução para elétrons [3].

processos de transporte podem ser divididos em várias categorias (Mott e Davis, 1979, [54]) discutidas a seguir:

i) Condutividade em estados estendidos

O transporte por estados estendidos ocorre via portadores excitados acima do limiar de mobilidade para estados em, ou acima de, E_c (ou abaixo de E_v), como mostra o caminho (a) na figura 2.15. Assim a condutividade, para condução por elétrons, pode ser escrita como:

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp \left[\frac{(E_c - E_f)_T}{kT} \right] \quad (2.6)$$

onde σ_{\min} é a condutividade metálica mínima [54].

ii) Condutividade nos estados de cauda

Os estados de cauda, gerados pela desordem, permanecem nas faixas $E_A < E < E_c$ e $E_v < E < E_B$, o caminho (b) na figura 2.15 representa a condução de elétrons para um estado de energia E_x ($E_A < E_x < E_c$), sendo a condutividade dada por:

$$\sigma = \sigma_{02} \exp \left[\frac{(E_x - E_f) + W_1}{kT} \right] \quad (2.7)$$

onde σ_{02} depende da temperatura, mobilidade por saltos e da densidade de estados $g(E_n)$ e W_1 é a diferença de energia entre os estados [54].

iii) Condutividade por saltos

A condutividade por saltos ("hopping") dos portadores entre estados localizados na região do meio da banda proibida ($E_A < E < E_B$) ocorre tanto à baixa, quanto a alta temperatura, em materiais com alta densidade de estados introduzidos por defeitos. Isto é mostrado pelo caminho (c) da figura 2.15 para elétrons. A probabilidade de que os portadores saltem de um estado localizado para outro de maior energia dependerá de: (a) $\exp[-W_2/kT]$, onde W_2 é a diferença de energia entre os dois estados; (b) ν_{ph} , o espectro de frequência dos fônons; (c) $\exp(-Z\alpha_L r)$, a superposição das funções de onda, onde r é a distância que separa os dois estados localizados. Com o decréscimo da temperatura, a distância r para os saltos aumenta [55], o que permite escrever a condutividade para os dois casos respectivamente.

$$\sigma = \sigma_{03} \exp [-W_2/kT] \quad \text{e} \quad (2.8)$$

$$\sigma = \sigma_{04} \exp (-B/T^{1/4}) \quad (2.9)$$

os pré-fatores σ_{03} e σ_{04} podem ser encontrados em [56].

Do exposto acima, a condutividade eletrônica, σ , como uma função de T [eqs. (2.6), (2.7), (2.8) e (2.9)], pode ser representada como na figura 2.16, que mostra o $\ln \sigma$ vs. $10^3/T$ para várias regiões.

O capítulo seguinte apresenta os detalhes da construção do reator que foi utilizado para a deposição das películas estudadas nesse trabalho.

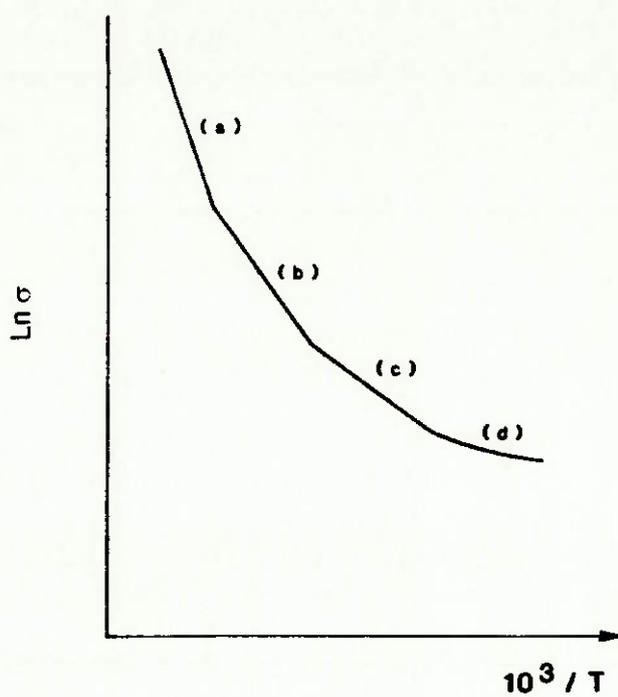


Fig. 2.16 - Comportamento ideal da curva $\ln \sigma \times 1000/T$ correspondente aos mecanismos de condução descritos na figura 2.15 [3].

CAPÍTULO 3

CONSTRUÇÃO DO REATOR DO TIPO PECVD

3.1 INTRODUÇÃO

O projeto e a construção do reator tipo PECVD têm como objetivo a obtenção de películas de ligas de Si-a:H de qualidade adequada para aplicação em dispositivos eletrônicos como: transistores de filmes finos, células solares e outros. A premissa do projeto foi a de incorporar alguns dos últimos avanços tecnológicos atualmente utilizados em equipamentos para a deposição de películas de ligas semicondutoras amorfas.

O projeto propõe melhorias no sistema de alto vácuo utilizado na etapa de pré-deposição, no controle de processos de deposição e nas configurações geométricas da câmara de deposição, porta-substratos e dos eletrodos de rádio frequência.

As próximas seções descrevem os detalhes da construção do reator.

3.2 MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

Diversas são as técnicas empregadas para a obtenção de filmes finos de Si-a:H que, basicamente, utilizam uma fonte

do material a ser depositado, na fase sólida, líquida ou gasosa e, através de uma reação química, produzem os precursores que se agregam à superfície em crescimento. O método mais comumente utilizado é a decomposição do gás silano (SiH_4) por meio de uma descarga luminosa, na qual um campo elétrico (cc, ca, rf) é usado para produzir um plasma contendo íons e outras espécies reativas, que condensam sobre um substrato formando um sólido amorfo rico em hidrogênio.

Apesar do grande sucesso alcançado com este método de deposição, alguns problemas associados ao material e sua produção, como as baixas taxas de deposição ($< 5 \text{ \AA/s}$), ineficiência da dopagem, instabilidade sob iluminação (efeito "Staebler-Wronski") e baixa mobilidade, tanto de elétrons como de lacunas, precisam ser solucionadas.

Estes pontos motivaram o desenvolvimento de novas técnicas como plasma remoto (RPECVD), plasma por microondas e plasma por ressonância ciclotron eletrônica (ECRPECVD), entre outras, esquematizadas na figura 3.1.

A técnica de plasma remoto foi primeiramente proposta por Lucovsky et al. (1986) [57] para a deposição de filmes dielétricos ($\text{SiO}_2\text{-a:H}$ e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-a:H}$). Com este método, moléculas de silano são excitadas por colisões com espécies metaestáveis de gases raros, ou pelos átomos de gases que participam da formação da liga, hidrogênio, nitrogênio, amônia e oxigênio, excitados no plasma. Como resultado, a fragmentação ou a formação de precursores ocorre fora da região de plasma. Os filmes preparados por esta técnica

apresentam alta fotocondutividade, mesmo à temperaturas de deposição de 100°C , e uma menor incorporação de hidrogênio nas ligas de nitreto e óxido de silício. Entretanto, a taxa de deposição das películas é muito baixa.

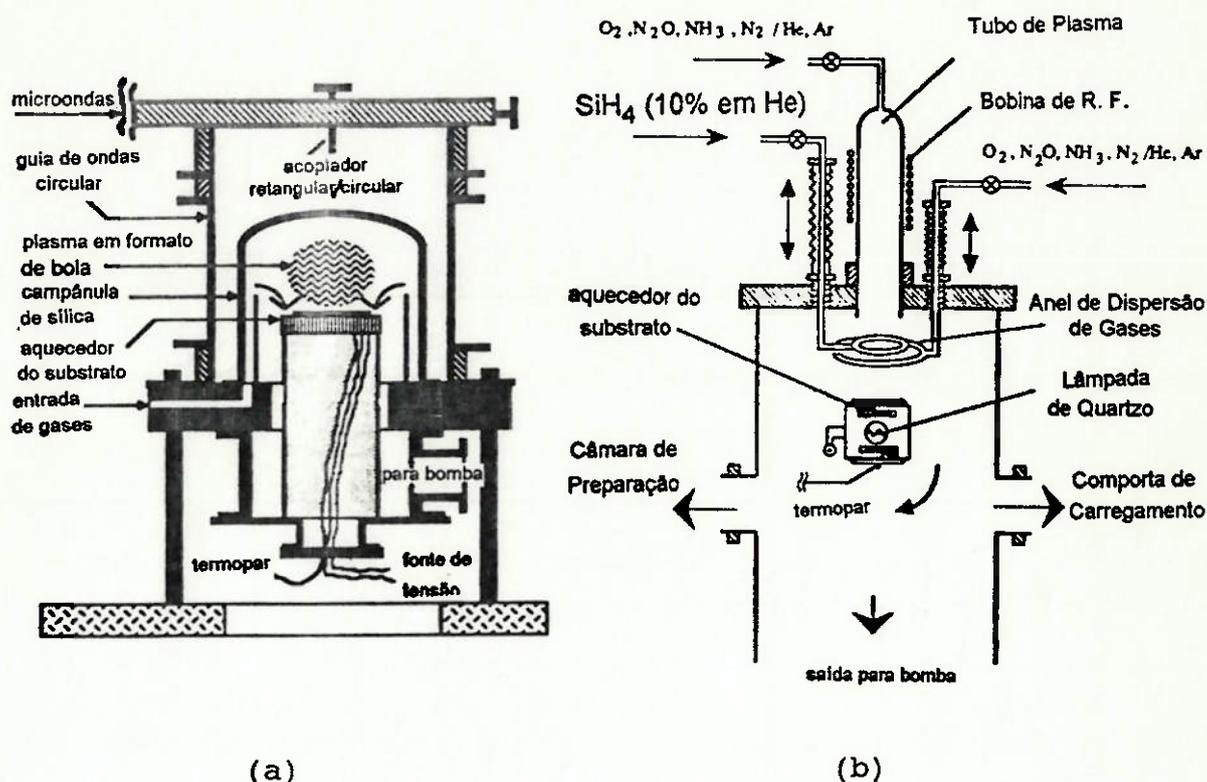


Fig. 3.1 - Representação esquemática dos reatores que utilizam as técnicas de: (a) RPECVD [57] e (b) PECVD por microondas [58] ou por ressonância ciclotron eletrônica [59].

Como meio de solucionar a formação de polissilanas na fase gasosa, fonte de particulado no reator, e assim elevar a eficiência de reação para a deposição, pode ser empregada a técnica de plasma por microondas ($2,45 \text{ GHz}$), à pressões da ordem de 1 mtorr [58]. Esta técnica produz filmes à altas taxas de deposição (100 \AA/s) e alto rendimento de reação do gás, aproximadamente 100% .

O plasma de ECR também utiliza frequência de 2,45 GHz e campos magnéticos de 875 G à pressões menores que 0,1 mtorr. Conseqüentemente, a cavidade para o plasma é separada da câmara de deposição e a densidade e distribuição do plasma podem ser controladas variando-se a pressão e o campo magnético [59]. A principal característica dessa técnica é a alta taxa de crescimento com a manutenção de alta qualidade dos filmes, sendo ainda necessário o desenvolvimento dos processos para a deposição em grandes áreas.

A fim de se obter a melhoria nas qualidades do filme e no método de deposição construiu-se o reator PECVD esquematizado na figura 3.2.

3.3 O SISTEMA DE VÁCUO

A confecção do sistema de vácuo visou a obtenção de um sistema ultra limpo e com elevada velocidade de bombeamento. A câmara de deposição (CD), totalmente construída em aço inoxidável polido, tem características tais que, em função de suas dimensões, deve permitir a deposição evitando que partículas desorvidas pela superfície interna sejam incorporadas pelo filme. Essa câmara permite fácil acesso para o carregamento das amostras e limpeza interna.

O bombeamento na etapa de pré-deposição é feito com uma bomba turbomolecular (BT) modelo V-450 acoplada a uma bomba mecânica (BM) modelo SD-300, ambas fabricadas pela

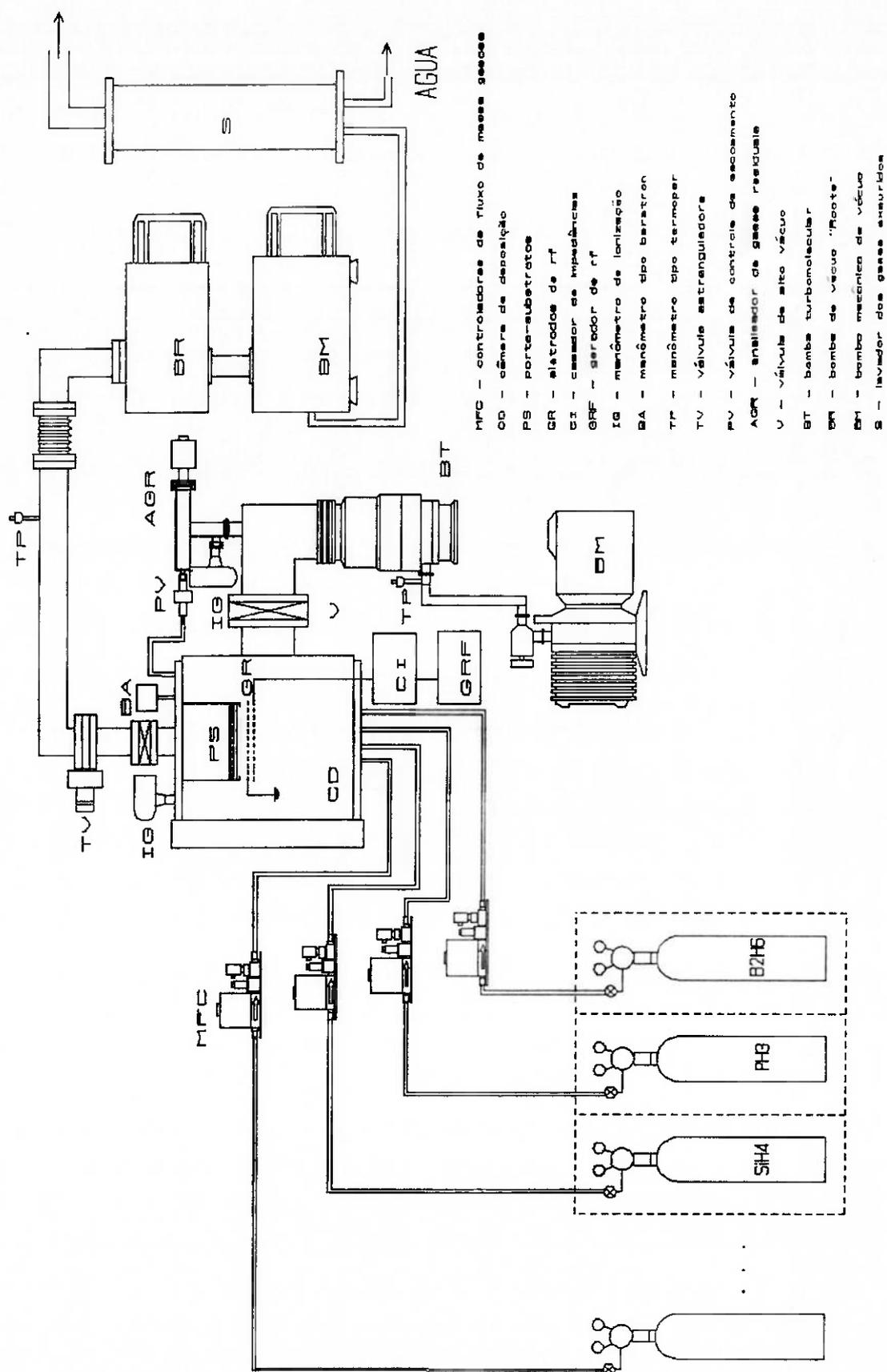


Fig. 3.2 - Representação esquemática do reator PECVD.

Varian, com vazão nominal de 450 l/s e pressão mínima de 10^{-9} torr. Na etapa de deposição utiliza-se uma bomba tipo "Roots" (BR) modelo Ruvac-WAU-251-US acoplada a uma bomba mecânica TRIVAC-D65-B, ambas de fabricação Leybold-Heraeus, com velocidade de bombeamento de 70 l/s e pressão mínima nominal de 1×10^{-4} torr.

As bombas turbomolecular (alto vácuo) e Roots (processo) encontram-se o mais próximo possível da câmara de deposição. Tal configuração permite que as impedâncias impostas pela tubulação não diminuam muito as velocidades nominais das bombas e reduz a contaminação por partículas liberadas pela superfície.

Foram usadas as fórmulas de Knudsen, para o cálculo das condutâncias do sistema e os resultados foram dentro do esperado. A bomba Roots leva 46 segundos para evacuar os 89 litros da câmara de deposição, da pressão atmosférica até $\sim 10^{-4}$ torr. A partir desse valor a bomba turbomolecular leva o sistema à pressão residual de 1×10^{-6} torr em alguns minutos, alcançando até $7,5 \times 10^{-7}$ torr após aquecimento para degasificação.

A manutenção do alto vácuo na câmara é de fundamental importância para garantir baixos níveis de incorporação de impurezas nas películas depositadas, principalmente de átomos tais como oxigênio, carbono e nitrogênio, que levam à deterioração de suas características eletro-ópticas. Estes devem permanecer abaixo de valores críticos de concentração de $\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ para o oxigênio e $\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ para o nitrogênio e carbono.

A garantia de alta velocidade de bombeamento, aliada ao controle automático de pressão via uma válvula estranguladora (TV, "Throttle Valve"), permite a utilização de altos fluxos gasosos e pressões menores, levando a taxas de deposição mais altas e, assim, poder obter maior controle sobre as características morfológicas das películas depositadas.

Para o monitoramento da pressão de processo (10^{-3} a 10 torr) o sistema possui um medidor de vácuo absoluto (B) ("Baratron"-122A-MKS). O baratron é um manômetro cujo funcionamento independe da espécie gasosa, uma vez que a medida da pressão é feita através da medida da variação da capacitância de um capacitor, onde uma das placas é uma membrana que varia com a pressão, diferindo dos manômetros do tipo termopar que dependem da variação da transferência de energia térmica com a pressão, em função da massa molecular do gás. Dois medidores do tipo termopar (MT) foram colocados para monitorar a pressão na entrada das bombas mecânicas, e dois manômetros de ionização (IG) para o sensoreamento do alto vácuo nas câmaras de deposição e do analisador de gases residuais (AGR).

3.4 O ANALISADOR DE GASES RESIDUAIS

Esse analisador de gases residuais, um MICROMASS PC200F, produzido pela VG Quadrupoles, é um espectrômetro de massa que utiliza filtros de quadrupolo e pode varrer até 200 unidades de massa atômica (amu), e é muito

importante para garantir as características estequiométricas e a reprodutibilidade na deposição das películas.

A análise espectroscópica de massa da composição gasosa de uma descarga luminosa é capaz de fornecer informações sobre as reações químicas que ocorrem na descarga. Conhecer a identidade e a energia das espécies que chegam ao substrato, sobre o qual um filme fino de Si-a:H está sendo depositado, é de fundamental importância para a compreensão dos processos de deposição.

Esta análise é feita através do estudo dos radicais e espécies neutras no plasma. Foi construída uma câmara para interfacear com o sistema o sensor desse analisador, como mostra a figura 3.3.

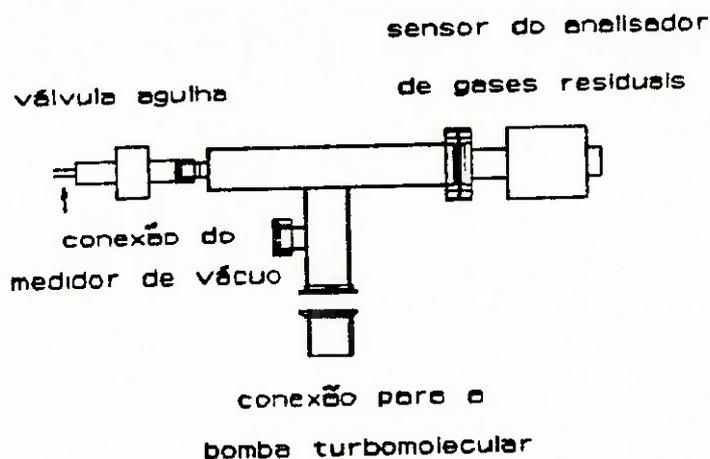


Fig. 3.3 - Câmara do analisador de gases residuais.

O sensor possui um filamento revestido de tório que deve trabalhar em pressões menores que 10^{-5} torr. Dessa

forma, a câmara, em forma de "T", se encontra colocada no cotovelo que une a bomba turbomolecular à câmara de deposição, sendo isolada dessa por meio de uma válvula de alto vácuo (V). Devido à pressão relativamente alta durante o processo de deposição (0,05 a 2 torr), a quantidade de gás que entra na câmara do espectrômetro de massa deve ser restringida, a fim de que a bomba turbomolecular mantenha a baixa pressão de operação. Nestas condições, a amostra de gás é colhida através de um tubo de aço inox 316L, eletropolido, de 1/4" de diâmetro e 30 cm de comprimento, cujo fluxo é controlado por uma válvula piezelétrica de escoamento PV-10 da Veeco e injetado coaxialmente ao eixo do ionizador e do quadrupólo. A desvantagem deste "coletor de gás" ser tão longo, é que ele pode permitir um número significativo de colisões com as paredes do tubo, que por sua vez, podem afetar a natureza das espécies em fase gasosa. Por outro lado, pode-se aplicar um campo magnético coaxial ao tubo de forma a desviar espécies carregadas para o espectrômetro de massa. Esse equipamento pode ainda ser usado para a análise de gases evolvidos das amostras, no caso de recozimento térmico, ou como um poderoso detetor de vazamentos.

3.5 O PORTA-SUBSTRATOS

A temperatura dos substratos durante o crescimento tem se mostrado um fator muito importante nas propriedades opto-eletrônicas do material, uma vez que está intimamente

ligada com a coalescência e com o conteúdo de hidrogênio incorporado ao filme, como discutido no capítulo 2. Ela exerce grande influência sobre as reações superficiais no filme e, conseqüentemente, na sua taxa de deposição. A forma de incorporação do hidrogênio ao silício também pode ser controlada pela temperatura.

O sistema conta com um porta-substratos desenhado de modo a receber os substratos com sua face voltada para baixo como se vê na figura 3.4. Com esse procedimento evita-se a deposição de partículas, por efeito da gravidade, sobre a película em crescimento com a vantagem de reduzir o número de microporos.

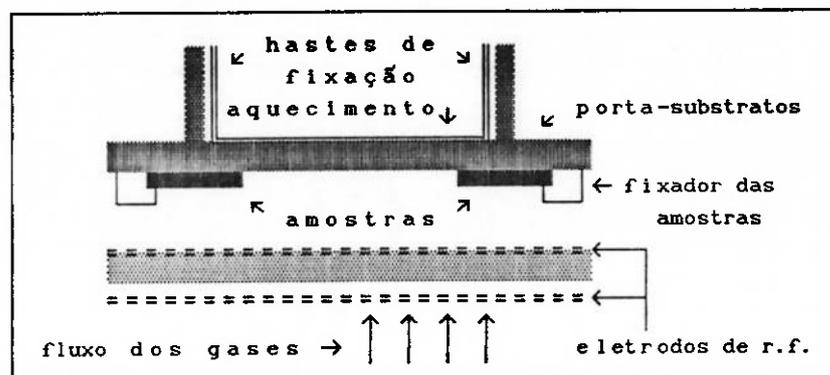


Fig. 3.4 - Representação esquemática do porta-substratos.

O sistema de aquecimento resistivo, utilizando um controlador de temperaturas Eurotherm, permite deposições desde a temperatura ambiente até aproximadamente 600 °C. Para medir a temperatura e realimentar o controlador, utiliza-se um termopar tipo K (chromel-alumel).

O porta-substratos, uma placa metálica com área de

20x20cm², possibilita a deposição de películas em grandes áreas. O material escolhido para a sua confecção, o cobre, permite a sua polarização em relação aos eletrodos de r.f. na configuração triodo, que será discutida a seguir. Uma fonte de tensão contínua de 0 a 300 V será usada para a polarização do porta substratos.

Um dos principais problemas que impedem a produção expedita de amostras em outros reatores, como é o caso do outro reator PECVD do LME [60], é o resfriamento das amostras, que é de cerca de 50 °C/h. A fim de se reduzir o tempo de resfriamento, instalou-se uma serpentina refrigerada junto ao porta substratos, que duplica, aproximadamente, a taxa de resfriamento.

Para fixação dos substratos utilizam-se presilhas de aço com função de "mola", que são parafusadas ao porta-substratos de maneira a ocupar a menor área possível na borda das amostras.

3.6 O SISTEMA DE GASES

O processo de crescimento de películas de silício amorfo é muito sensível à variação de diversos fatores, como descrito nas seções prévias, o que torna necessário o ajuste fino dos parâmetros de deposição e a arquitetura elaborada da câmara de deposição e do sistema de controle dos gases, para a obtenção de materiais com propriedades satisfatoriamente reprodutíveis. Assim, os pontos importantes para a deposição de Si-a:H com boas

características eletrônicas são:

(1) minimizar as contaminações provenientes das paredes do reator (desorção) bem como do sistema de bombeamento (retrodifusão de óleo).

(2) manter a pureza dos gases que freqüentemente se deterioram, pela desorção de impurezas das paredes internas dos tubos e por pequenos vazamentos de ar.

(3) evitar a influência da contaminação cruzada por impurezas residuais previamente depositadas nas paredes do reator.

Para evitar a retrodifusão do óleo e condensar vapores de água foi colocado um filtro molecular de alumina (F) próximo à flange de entrada da bomba Roots.

O sistema de alimentação, projetado de modo a garantir um rápido controle sobre a troca dos gases reagentes e sua maior pureza, foi compactado ao máximo. A tubulação, toda em aço inoxidável eletropolido, e conectores do tipo VCR visam garantir uma alta estanqueidade e pureza dos gases, minimizando o problema (2). A admissão dos gases é feita por meio de controladores de fluxo de massa ("mass flow controllers") com válvulas pneumáticas de corte instantâneo (tipo 2258, fabricado pela MKS). Essas válvulas necessitam de um sistema de ar comprimido, que inclui filtros, reguladores de pressão e válvulas solenóide, que possibilitam a automatização do processo de entrada dos gases.

A baixa pressão e o alto fluxo dos gases são condições necessárias à obtenção de microcristais no material. Como

as bombas de processo têm, em geral, pressão final nominal de 0,1 mtorr, as baixas pressões na câmara de deposição só podem ser alcançadas diminuindo-se ao máximo as impedâncias impostas pela tubulação que as interliga. Este é o caso deste reator, que atinge pressões finais de até 0,8 mtorr utilizando-se apenas a bomba de processo.

A alta velocidade de bombeamento aliada a um sistema de controle de pressão automático permite um ótimo controle sobre as variações de pressão da câmara de deposição. Para isso, uma válvula estranguladora ("throttle valve") recebe o sinal de pressão do baratron e, através da variação da condutância da tubulação, regula a pressão pré-estabelecida.

A figura 3.5 mostra as pressões máxima e mínima em que o reator pode operar a um determinado fluxo, quando a válvula estranguladora está totalmente fechada ou aberta,

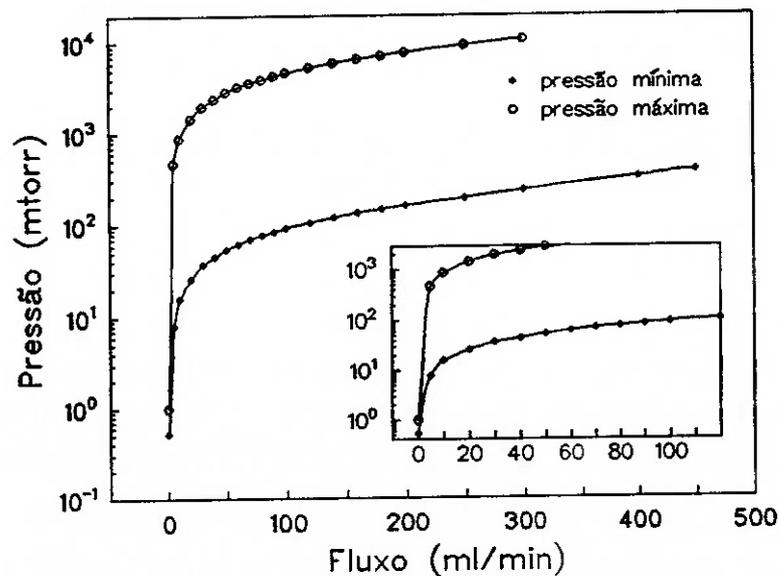


Fig. 3.5 - Pressões máxima e mínima de operação em função do fluxo dos gases. O detalhe apresenta a faixa usual de deposição de películas.

respectivamente. Como se pode notar, para pressões de até 100 mtorr, usuais para obtenção de boas películas, o fluxo pode ser variado até 120 ml/min com a válvula estranguladora totalmente aberta, uma extensa faixa se considerarmos que os valores usuais máximos são de 30 ml/min para produção de Si-a:H intrínseco.

A produção de estruturas de qualidade do tipo multicamada de boa qualidade, onde se sobrepõem materiais distintos a partir da troca das espécies reagentes no plasma, com junções abruptas está diretamente relacionada à velocidade com que são feitas as trocas gasosas na câmara de deposição. A utilização de controladores de fluxo de massa (MFC) com o auxílio de válvulas de corte instantâneo e a alta velocidade de bombeamento devem permitir a deposição de multicamadas sem que haja contaminação cruzada.

A figura 3.6 mostra a variação de pressão na câmara quando se abre, ou se fecha, a válvula de entrada de um dos dois gases, com mesmo fluxo, presentes em seu interior. Os pontos onde a pressão aumenta muito são devidos a um transitório de fluxo inerente ao MFC quando sua válvula é acionada. Note-se que o tempo para que a pressão se reestabeleça é de alguns segundos, que a uma taxa de deposição característica de cerca de 2 Å/s, torna insignificante a camada de transição de um material para o outro, na faixa usual de espessuras de películas utilizadas.

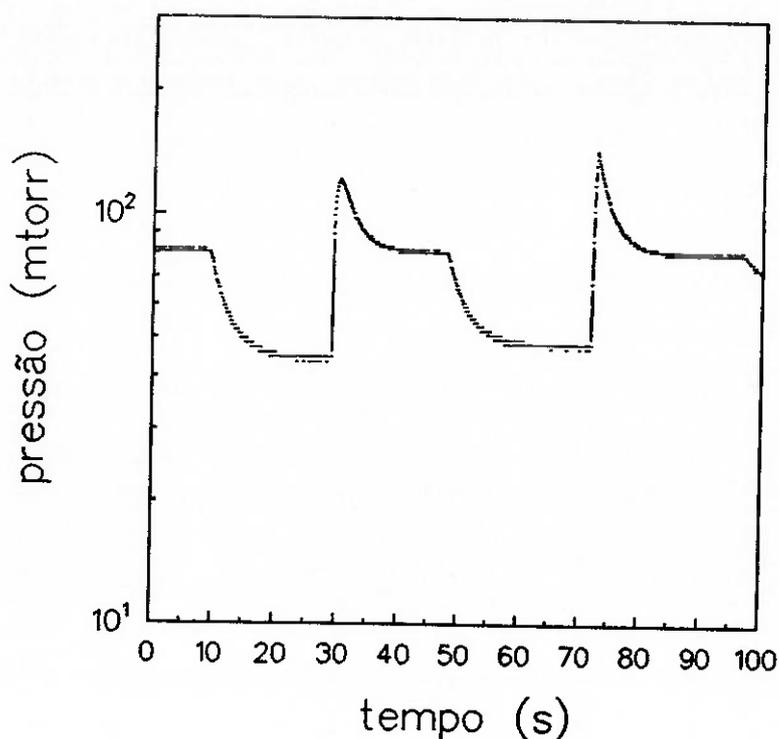


Fig. 3.6 -Curva da variação da pressão de deposição com o tempo devido à troca gasosa. Sobressaltos na curva da pressão são provocados pelo acionamento da válvula do MFC.

Os gases que podem ser utilizados no processo são : silano (SiH_4), diborano (B_2H_6), fosfina (PH_3), metano (CH_4), amônia (NH_3), óxido nitroso (N_2O) e hidrogênio (H_2), enquanto que o freon 14 (CF_4), o argônio (Ar) e o nitrogênio (N_2) são usados no processo de limpeza da câmara. Alguns destes gases são altamente tóxicos e pirofóricos, como é o caso do silano, da fosfina e do diborano, e exigem cuidados especiais. Os cilindros que comportam estes gases são colocados dentro de cabines de segurança que possuem sistema de exaustão forçada e, em seus painéis, contam com válvulas "corta chama". Depois de passarem pela câmara de deposição, os gases são exauridos pelas bombas e são arrastados por um fluxo de argônio até

um neutralizador ("scrubber") (S), onde, ao se encontrarem com uma coluna d'água, produzem resíduos atóxicos que são então liberados à atmosfera.

3.7 O SISTEMA DE PLASMA DE RÁDIO FREQUÊNCIA

Quanto ao sistema de plasma, gerado por rádio-frequência (r.f.), têm sido estudados diferentes tipos de eletrodos em relação à sua configuração e geometria.

A configuração dos eletrodos pode ser do tipo triodo ou diodo. Na configuração triodo, existem dois eletrodos, anodo e catodo, ficando o porta-substratos distante da região do plasma. Já na configuração diodo, o próprio porta-substratos atua como um dos eletrodos, ficando as amostras envolvidas pelo plasma.

Os reatores podem ser acoplados indutiva ou capacitivamente. Na configuração de descarga indutiva a radiação eletromagnética que sustenta o plasma é fornecida por uma bobina colocada externamente à parede do reator. Sua distribuição de densidade de plasma apresenta simetria axial associada à variação espacial das intensidades dos campos elétrico e magnético. Em consequência, a taxa de deposição varia axialmente, inviabilizando seu uso para o depósito de películas em grandes áreas. Nos reatores acoplados capacitivamente dois eletrodos planos colocados dentro da câmara de deposição, transmitem a potência de rf que excita os elétrons e provocam a descarga. Esta

configuração não apresenta dependência espacial uma vez que o plasma é uma equipotencial, dentro de certos limites, como se pode ver na figura 2.2.

A frequência de excitação do plasma de 13,56 MHz se encontra dentro da faixa (5 - 50 MHz) onde a frequência aplicada está bem acima da frequência de plasma dos íons e bem abaixo da frequência de plasma dos elétrons. Em outras palavras, são os elétrons que sentem as flutuações do potencial, enquanto que os íons permanecem quase estáticos devido à sua grande massa.

Há ainda, a possibilidade de se empregar duas técnicas distintas de CVD assistido por plasma (PECVD), direto (DPECVD) e remoto (RPECVD), sendo a principal característica, a menor incorporação de hidrogênio do último em relação ao primeiro, para películas depositadas à mesma temperatura (T_s). Esta diferença atribui-se à maneira pela qual a silana é utilizada na química do processo de deposição. No DPECVD, o silano é excitado pelo plasma junto com os outros gases reagentes, resultando na formação de fragmentos moleculares e radicais, isto é, SiH_3 e SiH_2 , que à baixas temperaturas (200 - 400°C) servem como precursores para a incorporação de hidrogênio. Ao contrário, no RPECVD, alguns gases reagentes (ex.: NH_3 , H_2 , etc.) são excitados pelo plasma e, as espécies ativadas são transportadas para uma região livre de plasma, onde se misturam e reagem com o silano, resultando na formação de moléculas precursoras que contêm o grupo de ligações do filme desejado.

O reator utiliza como fonte de potência um gerador de RF (GRF) de 13,56 MHz, modelo RFX-600 e um casador de impedâncias (CI) modelo ATX, ambos fabricados pela Advanced Energy Corp., que serve para garantir a potência efetiva transmitida, pelo ajuste das impedâncias impostas pela linha de transmissão e o gás. O controle da potência de r.f. é fundamental para garantir a reprodutibilidade das amostras.

Foram levantadas as curvas de Paschen para o silano e o hidrogênio, apresentadas nas figuras 3.7 e 3.8. Como eletrodos foram utilizadas duas telas de aço inoxidável com malha de abertura 1 mm, área 20 x 22 cm², distância entre elas de 25 mm e entre o eletrodo aterrado e o porta substratos de 30 mm.

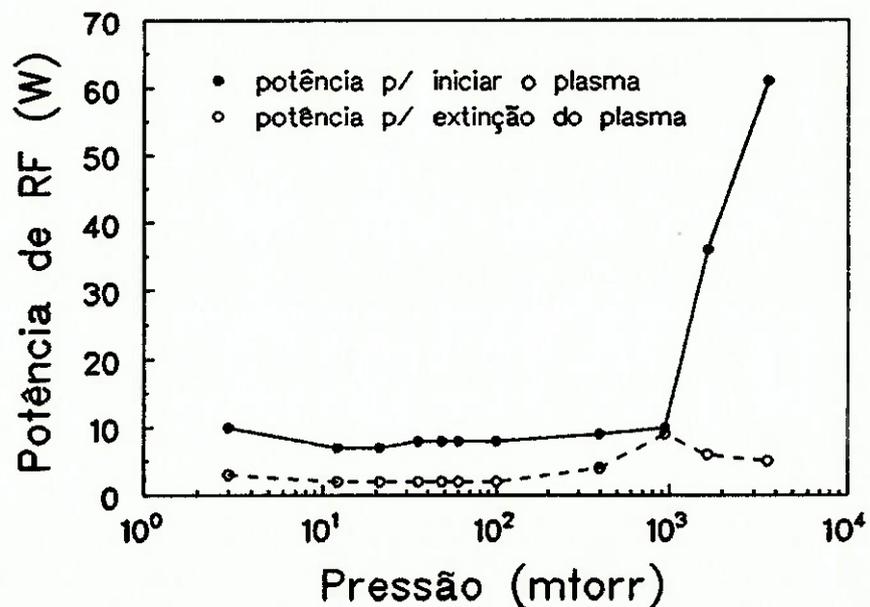


Fig. 3.7 - Curva de Paschen para o silano.

No próximo capítulo são descritos os procedimentos

utilizados para a deposição das películas de Si-a:H intrínseco e também, as técnicas utilizadas para a caracterização das propriedades optoeletrônicas das mesmas.

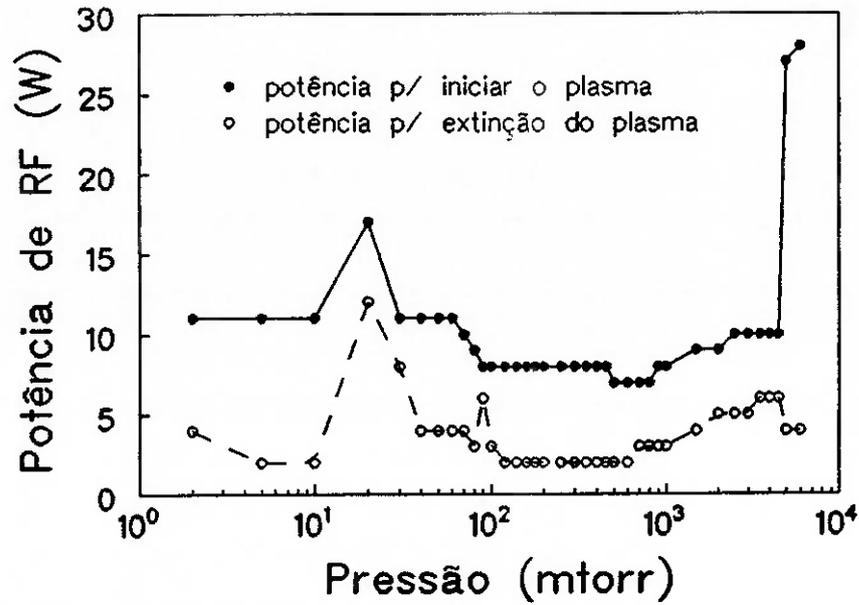


Fig. 3.8 - Curva de Paschen para o hidrogênio.

CAPÍTULO 4

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PELÍCULAS DE
SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

4.1 INTRODUÇÃO

Para que se possa conhecer as possibilidades do reator construído, faz-se necessária a deposição de películas de Si-a:H e sua conseqüente caracterização.

Dentro da grande diversidade de ligas de silício amorfo possíveis de serem obtidas por este processo de deposição, escolheu-se depositar o Si-a:H intrínseco, como meio de caracterizar o reator. Esse material é de fundamental importância para a aplicação em dispositivos, entre eles: como camada intrínseca de células solares de junção pin e de heterojunções (SiC-a:H/Si-a:H), em transistores de filme fino (SiN-a:H/Si-a:H), fotoreceptores, sensores de raio-x, sensores de côr, etc.

A investigação sistemática das características de filmes intrínsecos depositados, em função da variação dos parâmetros de deposição, mostra que filmes de boa qualidade têm fotossensibilidade (σ_{ph}/σ_D), que é a relação entre as correntes geradas com e sem iluminação, entre 10^4 e 10^6 para energias de hiato óptico de 1,7 a 1,9 eV; condutividade no escuro da ordem de 10^{-10} S.cm⁻¹ e energia de ativação E_A em torno de 0,8 - 0,9 eV.

4.2. SUBSTRATOS UTILIZADOS E OS PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA

Tendo em vista as aplicações de filmes finos de Si-a:H em dispositivos fotovoltaicos e eletrônicos, escolheu-se trabalhar com substratos de vidro. Foram utilizados dois tipos de substratos de vidro: corning glass 7059, com baixo conteúdo de contaminantes alcalinos, e vidro de qualidade óptica, obtido de placas de alta resolução HRP-Kodak, utilizados para fabricação de fotomáscaras em microeletrônica. Para a realização das medidas de absorção no infravermelho foram utilizadas lâminas de silício policristalino de alta resistividade ($> 100 \Omega \cdot \text{cm}$), polidas em ambas as faces.

Antes de serem introduzidos no reator para depósito das películas, os substratos passam por cuidadoso processo de limpeza para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos.

Quanto à limpeza do reator, anterior às deposições, este é submetido a uma limpeza mecânica para a remoção da poeira de silício e óxidos decorrentes de depósitos anteriores.

Após o carregamento do reator com os substratos e imediatamente antes do início do procedimento de deposição das películas, o reator é levado à pressões menores que 5×10^{-6} torr.

4.3. DEPOSIÇÃO DAS PELÍCULAS

Após os procedimentos de limpeza descritos em 4.2, o processo de deposição de uma camada não dopada se inicia com a introdução de silano (SiH_4), ou silano e hidrogênio (H_2), no reator e com o estabelecimento da descarga luminosa de r.f..

Foram depositadas amostras visando explorar as novas características do reator. Primeiramente foram depositadas amostras com três diferentes configurações dos eletrodos de r.f., a fim de se estudar seu efeito sobre a taxa de deposição. Foram utilizados como eletrodo telas de aço inoxidável com diferentes aberturas de malha, 1 mm, que chamaremos GR1, 5 mm (GR2) e 10 mm (GR3). Em seguida foram feitos depósitos visando os efeitos da pressão e fluxo dos gases, explorando-se o ramo das baixas pressões e alto fluxo, bem como da temperatura e potência de r.f., sobre suas propriedades optoeletrônicas. O efeito da remotividade do plasma também foi estudado.

Os parâmetros de deposição das películas são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Condições de deposição das películas. P_d é a pressão de deposição, T_s a temperatura do substrato, Pot_{rf} a densidade de potência de r.f., F o fluxo de silano, GR o tipo de grade e X a distância desta ao substrato.

CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO DAS PELÍCULAS DE Si-a:H INTRÍNSECO								
AMOSTRA	P_d (mtorr)	T_s (°C)	Pot_{rf} (mW/cm ³)	F (ml/min)	GRADE	X (mm)		
JP1	200	250	10	10	1	40		
JP2			20					
JP3			300				30	
JP4								
JP5		250	250		10		2	
JP6					20			
JP7					30			
JP8					10			
JP9					20			
JP10					40			
JP11					300			250
JP12								
JP15								
JP16								
JP21		250	250		30		2	3
JP22							30	
JP23							5	
JP14		700	250		30		10	3
JP18		16						
JP13		50	250		30		10	3
JP19	150							
JP20								
JP24								
JP25								
JP26	700	200	200	30	3			
JP30	200							
JP29	50							
JP27	700							
JP28	700	200	200	5	3	80		
JP29	200							

4.4 MEDIDAS DE ESPESSURA E UNIFORMIDADE DAS PELÍCULAS

As medidas de espessura e uniformidade são feitas sobre a película depositada sobre substratos de vidro óptico (HRP). Através de um ataque químico com uma solução de hidróxido de potássio, remove-se uma parte da película em forma de cruz, onde se faz um mapeamento de sua espessura.

Para as medidas de espessura utilizou-se um perfilômetro Dektak-3030.

4.5 MEDIDAS DE ABSORÇÃO ÓPTICA

Como foi visto no item 2.5, a intersecção da abcissa em um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2} \times h\nu$ define o hiato óptico pelo método de Tauc. Desde que o gráfico é linear somente sobre um restrito intervalo de energia, correspondente às caudas de Urbach, o hiato óptico assim determinado deve depender da espessura da amostra. O comportamento linear estende-se por um intervalo maior se for admitida a dependência linear da densidade de estados com a energia [60], ou se o elemento da matriz coordenada, mais do que o próprio momento, for admitido constante [61]. Uma análise mais completa de Jackson et al. (1985) [62], sugere que a última escolha é a mais justificável para o Si-a:H, embora por razões históricas a determinação de Tauc permaneça válida, sendo utilizada nesse trabalho.

Em muitos casos estamos interessados nas mudanças no

valor do hiato óptico devido a variáveis de processo como o conteúdo de hidrogênio (C_H) e temperatura de deposição.

As medidas de hiato óptico foram feitas num espectrofotômetro Cary 2315, de fabricação Varian. Foram utilizadas amostras depositadas sobre placas de vidro óptico. O comprimento de onda da radiação incidente foi variado de 340 a 1100 nm e foram coletados os valores da absorbância da amostra. A absorbância pode ser escrita como o logaritmo decimal do inverso da transmitância

$$A = \log (1/T) \quad (4.1)$$

e a transmitância por sua vez

$$T = \frac{I_0 (1-R) e^{-\alpha d}}{I_0} \quad (4.2)$$

onde:

I_0 = intensidade de luz incidente

T = transmitância da amostra

R = refletância

d = espessura da amostra

Considerando a refletância muito pequena ($R(h\nu) \rightarrow 0$), a equação (4.2) pode ser escrita:

$$T = e^{-\alpha d} \quad (4.3)$$

Das equações (4.1) e (4.3) temos:

$$\alpha = \frac{A \ln(10)}{d} \quad (4.4)$$

De posse destes dados obtêm-se o gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ x $h\nu$, cuja extrapolação do trecho que representa a absorção nos estados de cauda (B na figura 2.14) com o eixo das energias, fornece o valor do hiato óptico E_0 .

4.6 MEDIDAS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Como discorrido no item 2.3 o espectro de absorção do Si-a:H fornece informações sobre sua estrutura e composição estequiométrica, através do conteúdo de hidrogênio e da forma de sua incorporação ao silício.

O espectro de absorção no infravermelho das películas utilizadas nesse trabalho, foi obtido num espectrofotômetro por transformada de Fourier, FTS-40 da marca BIO-RAD.

As películas utilizadas para tal fim, foram depositadas em silício policristalino de alta resistividade, polido especularmente em ambas as faces, para minimizar ao máximo a absorção do substrato e o espalhamento do feixe de luz nas superfícies.

Os espectros de absorção obtidos são normalizados pela espessura do filme depositado e sua linha de base corrigida.

O conteúdo de hidrogênio incorporado pelo filme pode

ser avaliado pelo cálculo da absorção integrada nas frequências de absorção 2000 e 2100 cm^{-1} , características do modo "stretching" de vibração das ligações Si-H e Si-H₂, respectivamente, utilizando o método citado no item 2.3 e descrito no anexo A.

Mais importante que se conhecer o conteúdo de hidrogênio, é conhecer a razão dos conteúdos de hidrogênio ligado na forma de monohidretos (Si-H) e di-hidretos (Si-H₂), cujas frequências de absorção características são 2000 cm^{-1} e 2100 cm^{-1} , respectivamente. Uma maior incorporação de hidrogênio na forma de monohidretos de silício tem sido associada à obtenção de filmes de boa qualidade.

4.7 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E ENERGIA DE ATIVAÇÃO

As medidas de condutividade no escuro e fotocondutividade foram realizadas em películas depositadas sobre substratos Corning Glass 7059, que receberam a evaporação a vácuo de quatro eletrodos de alumínio, de área aproximada 2 x 10 mm^2 cada e espaçados de 1mm.

No capítulo 2 foram discutidos os mecanismos de condução no silício amorfo, onde se viu que o transporte entre os estados estendidos nas bandas de condução e valência é representado pela equação 2.6. Assim, um gráfico do $\ln(\sigma(T))$ versus $1/T$ deveria, em princípio, levar à $E_c - E_f$, a energia de ativação para elétrons. Nesse sentido, devemos fazer algumas considerações:

(1) a natureza dos eletrodos. Estes devem prover e extrair os portadores, a fim de manter a densidade de estados no equilíbrio térmico assumida, no intervalo de temperatura investigado. O aparecimento de barreiras superficiais leva ao encurvamento das bandas de energia, que induzem a medidas errôneas de corrente.

(2) a dependência das energias de referência E_f e E_c com a temperatura. Em um intervalo de energias onde a variação da densidade de estados com a energia é apreciável, $E_f(T)$ está sujeito a um deslocamento estatístico para densidade de estados mais baixos, quando a temperatura aumenta. Portanto, é necessário um conhecimento mais detalhado da densidade de estados. Pode-se assumir uma aproximação que leva em conta um coeficiente linear tal que $(E_c - E_f)_T = (E_c - E_f) - \delta T$, utilizado na equação 2.6.

(3) processos em equilíbrio térmico no Si-a. O trabalho de Street et al. (63) mostrou que no silício amorfo, o tempo para atingir o equilíbrio em um estado metaestável depende criticamente da temperatura.

Para minimizar estes efeitos devemos utilizar contatos não bloqueadores sobre as amostras, e proceder as medidas de condutividade em regime estacionário com a variação da temperatura.

Conclui-se portanto, que os experimentos que envolvem a condutividade em função da temperatura fornecem informações aproximadas sobre as propriedades das películas.

Para as medidas consideradas utilizou-se o aparato

esquemático na figura 4.1. As amostras são mantidas em vácuo, a fim de evitar películas de água sobre estas resultando em medidas errôneas de corrente, numa câmara que possui um sistema para aquecimento e refrigeração. A medida da temperatura é feita por meio de um termopar do tipo K (Chromel-alumel).

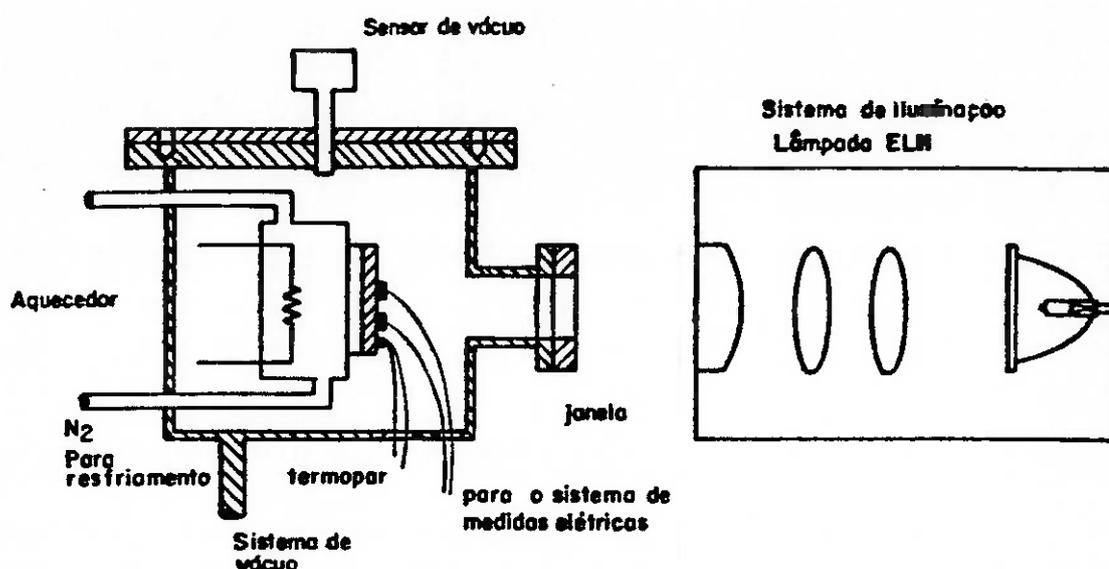


Fig. 4.1 - Sistema utilizado para as medidas de condutividade no escuro, fotocondutividade e energia de ativação.

A condutividade no escuro é determinada a partir da medida da corrente gerada pela aplicação de um campo elétrico entre os dois eletrodos depositados sobre a amostra. A inclinação da curva $I \times V$, no regime ôhmico, fornece o valor da condutância, que pode ser expressa como

$$R^{-1} = \frac{\sigma A}{\delta} \quad (4.5)$$

onde A é a seção transversal da película, representada por $A = l \times d$ onde l é a largura do eletrodo, d é a espessura da película e δ é o espaçamento entre os eletrodos.

Dessa forma a condutividade no escuro é determinada a partir da expressão

$$\sigma_D = \frac{\delta R_D^{-1}}{l d} \quad (4.6)$$

onde R_D^{-1} é a condutância no escuro.

Para as medidas de condutividade sob iluminação (fotocondutividade) incide-se luz sobre a película com uma densidade luminosa de 100 mW/cm^2 de uma lâmpada EHL, utilizando-se os mesmos procedimentos da medida da condutividade no escuro. De maneira análoga podemos escrever

$$\sigma_{ph} = \frac{\delta R_{ph}^{-1}}{l d} \quad (4.7)$$

onde R_{ph}^{-1} é a condutância sob iluminação.

Variando-se a temperatura da película de 100°C a -27°C e medindo-se a condutividade no escuro, podemos obter a distância do nível de Fermi ao limite inferior da banda de condução a zero Kelvin, a energia de ativação E_A . Tomando-se o $\ln \sigma(T)$ da equação 2.6 temos

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_A}{kT} \quad (4.8)$$

A partir dos dados obtidos com as técnicas de caracterização descritas acima, passaremos à análise dos resultados no próximo capítulo.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são discutidos os resultados da caracterização das películas de Si-a:H.

São discutidos os efeitos dos parâmetros de deposição sobre as características estruturais e eletro-ópticas do material.

As condições em que as películas foram depositadas visaram a exploração das características do reator construído.

Primeiramente, são analisadas a influência da variação da potência de rf e a configuração dos eletrodos sobre a taxa de deposição, o conteúdo de hidrogênio e a forma como este se incorpora ao material, o hiato óptico e sobre suas características elétricas, a condutividade no escuro e a fotocondutividade. Em seguida são discutidos, também, os efeitos da pressão e do fluxo de silano, além da temperatura do substrato. O efeito da geração do plasma "remoto", em relação ao porta-substratos, nas características do filme, também foi estudado.

5.2 INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA DE RF

Para o estudo da influência da potência de rf foram utilizadas amostras depositadas à pressão de 200 mtorr, com temperatura de substratos de 250 °C, densidade de potência variada entre 10 e 40 mW/cm³ e fluxo de silano de 10 ml/min¹.

Foi estudado ainda o efeito da geometria do eletrodo. Foram utilizadas grades de aço inoxidável com três diferentes espaçamentos entre seus fios, de 1, 5 e 10 mm.

5.2.1 A TAXA DE DEPOSIÇÃO

A figura 5.1 mostra a taxa de deposição das películas em função da densidade de potência de rf e do tipo de eletrodo.

Observa-se que a taxa de deposição aumenta com o aumento da potência para os três tipos de eletrodo estudados. O aumento da potência de rf aumenta a energia dos elétrons, bem como sua densidade no plasma, resultando numa maior dissociação do silano em espécies iônicas e neutras, principais precursores do crescimento do Si-a, como discutido na seção 2.3.2.

Para densidades de potência maiores que 30 mW/cm³, a taxa de deposição tende a diminuir, para a grade de 10 mm, efeito que pode ser associado a um processo de

¹*Em todas as menções de vazão, subentende-se pressão e temperatura ambientes, no mesmo sentido de sccm ("standard cubic centimeters per minute").

bombardeamento da película em crescimento por íons e radicais com maior energia, que removem átomos da sua superfície.

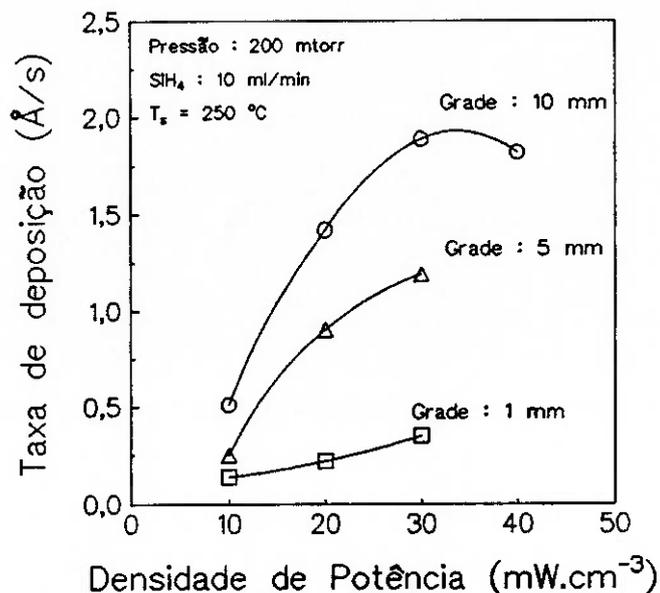


Fig. 5.1 - Influência da potência e do tipo do eletrodo de rf sobre a taxa de deposição.

O tipo de eletrodo também influencia a taxa de deposição. A grade que tem o maior espaçamento, malha 10 mm, leva a uma taxa de deposição cerca de duas vezes maior que a de malha 5 mm e, cerca de 4 vezes maior que a de 1 mm. Este resultado deve estar ligado ao fato da grade confinar mais o plasma, quanto menor for o seu espaçamento. Dois fatos podem ser associados a este efeito. A potência efetiva transmitida pelos eletrodos é maior quanto maior sua área efetiva, e/ou a grade serve como um anteparo aos radicais responsáveis pelo crescimento da película, quanto menor o seu espaçamento.

A maior taxa de deposição obtida com a grade de malha 10 mm foi 1,89 Å/s, para a faixa de potência estudada.

5.2.2 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO

Para fazer a análise do conteúdo de hidrogênio e a forma com que ele se liga ao silício, utilizamos o espectro de absorção no infravermelho, na região do modo de vibração "stretching" do hidrogênio ligado ao silício ($1990 - 2090 \text{ cm}^{-1}$), apresentado na figura 5.2, para os diferentes tipos de grade.

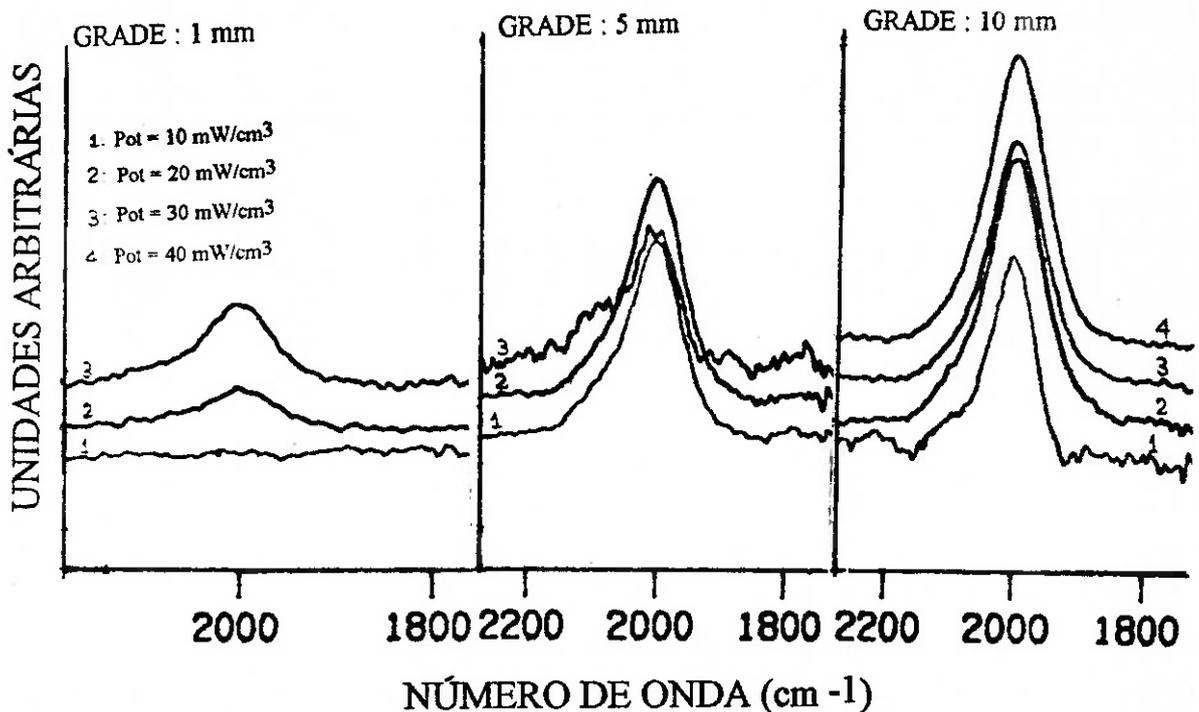


Fig. 5.2 - Espectros de absorção no infravermelho do modo "stretching" das amostras depositadas à pressão de 200 mtorr, temperatura de 250 °C, fluxo de silano de 10 ml/min em função da densidade de potência, para diferentes tipos de eletrodo.

Os espectros das amostras mostram que a incorporação de hidrogênio, para as amostras depositadas com a grade de malha 10 mm, é menor para a amostra depositada com densidade de potência de 30 mW/cm^3 .

As amostras depositadas com as grades de 1 e 5 mm apresentam um aumento da incorporação de hidrogênio com o aumento da potência, para a faixa estudada.

A amostra depositada com a grade de 1mm à baixa potência, não apresenta absorção em 2000 cm^{-1} , o que representa uma amostra praticamente sem incorporação de hidrogênio.

Estes resultados aliados aos de caracterização óptica e elétrica, que serão discutidos a seguir, levaram à escolha da grade com malha 10 mm como o eletrodo utilizado nos depósitos subseqüentes, uma vez que com esta obtemos materiais de qualidade superior ao obtido com a grade de 1 mm, semelhantes aos da grade de 5 mm, mas com taxas de deposição mais altas.

O conteúdo de hidrogênio (C_H) foi calculado pela absorção do modo de vibração "stretching" do hidrogênio ligado ao silício na forma Si-H_x ($x = 1$ ou 2), na região de 1990 a 2090 cm^{-1} , como descrito no anexo 1 e os resultados são mostrados na figura 5.3. A relação entre a quantidade de monohidretos e di-hidretos de silício ($\text{Si-H}/\text{Si-H}_2$) também foi calculada e seus resultados são mostrados na figura 5.4.

Observando as figuras 5.3 e 5.4, nota-se a existência de uma densidade de potência que favorece a deposição de

películas com indicação de melhor qualidade estrutural. Para depósitos com a grade de 10 mm, observa-se que para densidades de potência maiores e menores que 30 mW/cm^3 ,

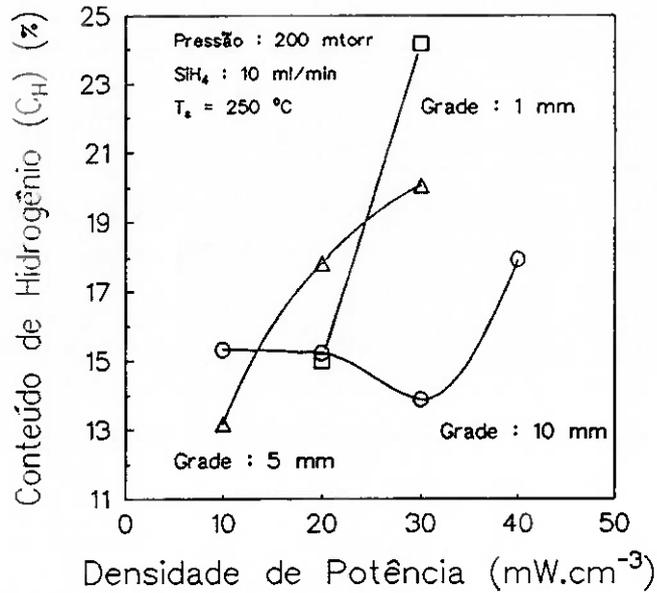


Fig. 5.3 - Variação do conteúdo de hidrogênio das películas com o aumento da potência, para três tipos de eletrodos.

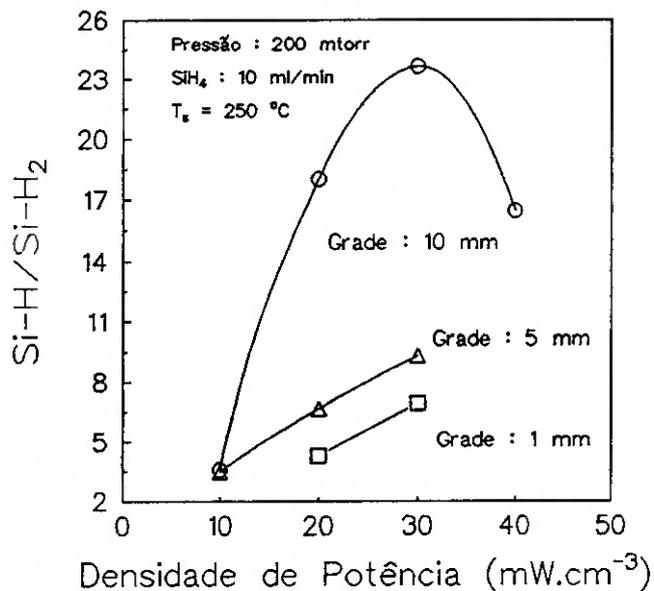


Fig. 5.4 - Variação da incorporação relativa de Si-H/Si-H_2 em função da potência, para três tipos de eletrodos.

tem-se maiores valores da concentração de hidrogênio, juntamente com o aumento relativo na quantidade de estruturas do tipo di-hidreto de silício, visto na figura 5.4. Amostras depositadas com as grades de espaçamentos 1 e 5 mm, têm seu conteúdo de hidrogênio, bem como a razão $\text{Si-H}/\text{Si-H}_2$, crescentes com o aumento da potência.

5.2.3 CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS

A determinação do hiato óptico E_g pelo método de Tauc descrito na seção 4.5 levou aos resultados mostrados na figura 5.5.

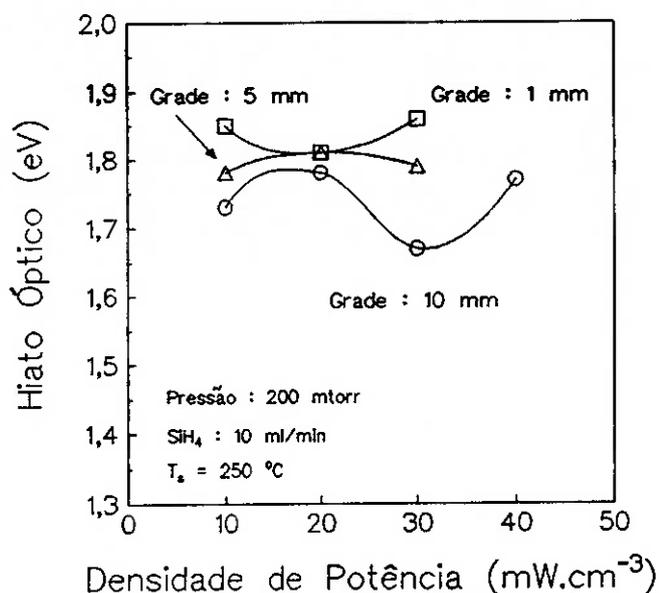


Fig. 5.5 - Variação do hiato óptico com a potência para diferentes tipos de eletrodos.

O hiato óptico das amostras obtidas com cada tipo de eletrodo depende pouco da potência de rf no intervalo explorado, tendo valores entre 1,7 e 1,8 eV,

característicos do Si-a:H intrínseco. As pequenas variações são devidas ao erro experimental, ou ainda às variações no conteúdo de hidrogênio incorporado, cujo aumento aumenta o hiato. As amostras obtidas com a grade de espaçamento 1 mm apresentam valores de hiato óptico um pouco maiores, devido à incorporação de carbono em quantidades que se fazem sentir, já que são depositadas à taxas menores que as com outras grades.

5.2.4 CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS

A observação do comportamento da condutividade no escuro (figura 5.6) e da fotossensibilidade (figura 5.7) sugere que as amostras depositadas com a grade de espaçamento 10 mm, em densidades de potência entre 20 e 30 mW/cm^3 , possuem boas características optoeletrônicas. Essa

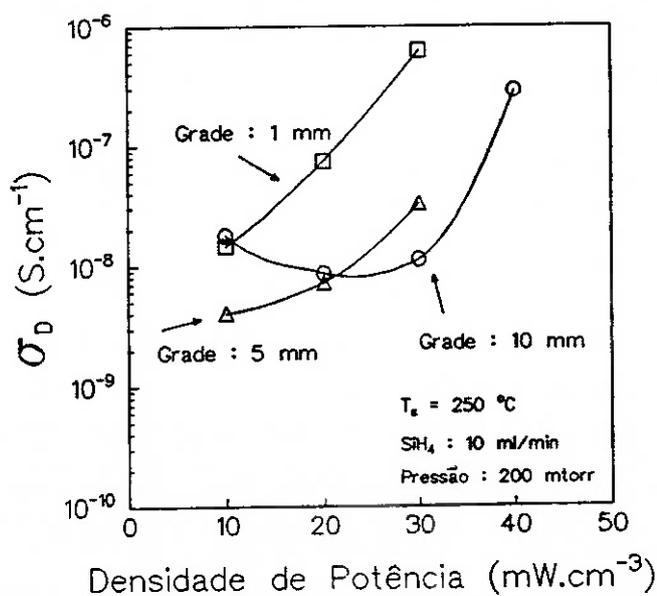


Fig. 5.6 - Condutividade no escuro em função da densidade de potência de rf para três tipos de eletrodo.

conclusão é suportada pelo comportamento da razão da incorporação de hidrogênio na forma de monohidretos e di-hidretos de silício, visto na figura 5.4, e pela variação do conteúdo de hidrogênio com a potência de rf, visto na figura 5.3.

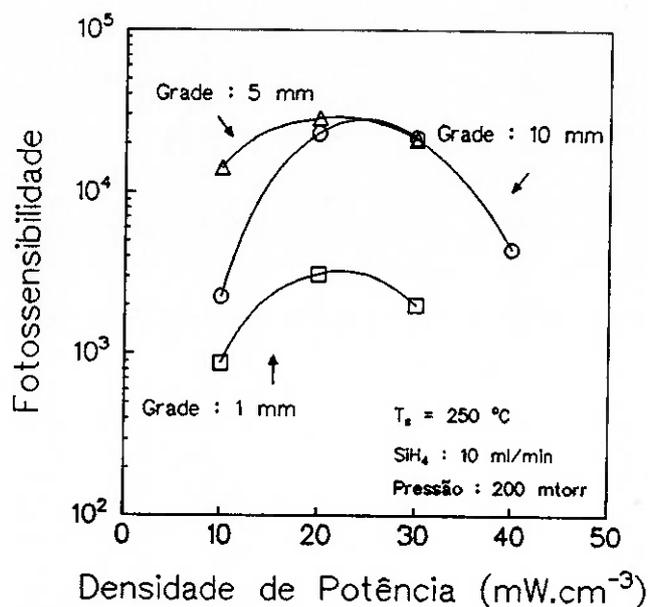


Fig. 5.7 - Fotossensibilidade em função da densidade de potência de rf para três tipos de eletrodo.

Comportamento semelhante é observado para amostras depositadas com a grade de espaçamento 5 mm, com um deslocamento do mínimo para potências menores.

As amostras depositadas com a grade de 1 mm apresentam, na faixa de potências estudada, um valor crescente da condutividade no escuro. Importante, é notar que os melhores valores da fotossensibilidade, obtidos para depósitos com a grade de 1 mm, são cerca de uma ordem de grandeza menores que os obtidos com as grades de 5 e 10 mm.

Os maiores valores da condutividade no escuro

associados aos menores valores da fotossensibilidade estão ligados ao aumento da densidade de estados no centro do hiato, decorrente do aumento da incorporação de hidrogênio na forma de di-hidretos de silício, o que leva a um material com propriedades elétricas mais pobres.

O aumento da fotocondutividade com o aumento da densidade de potência, visto na figura 5.8, associado ao aumento da condutividade no escuro, sugere um aumento da

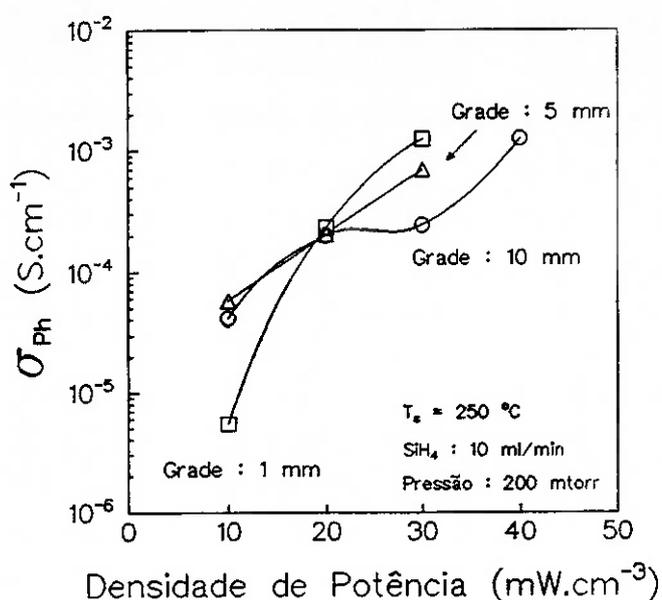


Fig. 5.8 - Fotocondutividade em função da densidade de potência de rf para três tipos de eletrodo.

mobilidade dos portadores decorrente, provavelmente, da presença de sítios com maior ordem estrutural do material depositado.

A obtenção de materiais de qualidade inferior com a grade de 1 mm, e as características muito próximas dos materiais obtidos com as grades de 5 e 10 mm, justificam a escolha da grade de maior espaçamento, que dá as maiores

taxas de deposição, para a continuação da obtenção das películas.

5.3 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

Uma das características do reator construído é a possibilidade de se trabalhar à baixas pressões, que levam a taxas de deposição mais altas e a um maior controle sobre as características morfológicas do material depositado. Nesse sentido foram depositadas amostras à pressões de 16 a 700 mtorr, densidade de potência de rf de 30 mW/cm^3 , temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de silano de 10 ml/min , utilizando como eletrodo de rf a grade de 10 mm . Os resultados das caracterizações das películas são mostrados a seguir.

5.3.1 A TAXA DE DEPOSIÇÃO

A diminuição da pressão de deposição aumenta o caminho livre médio das partículas dentro da câmara. Com isso, aumenta o tempo que os radicais levam para se recombinar, aumentando a probabilidade deles atingirem a superfície em crescimento.

Pode ser observado na figura 5.9, que a taxa de deposição dobra quando a pressão é diminuída de 700 para 16 mtorr.

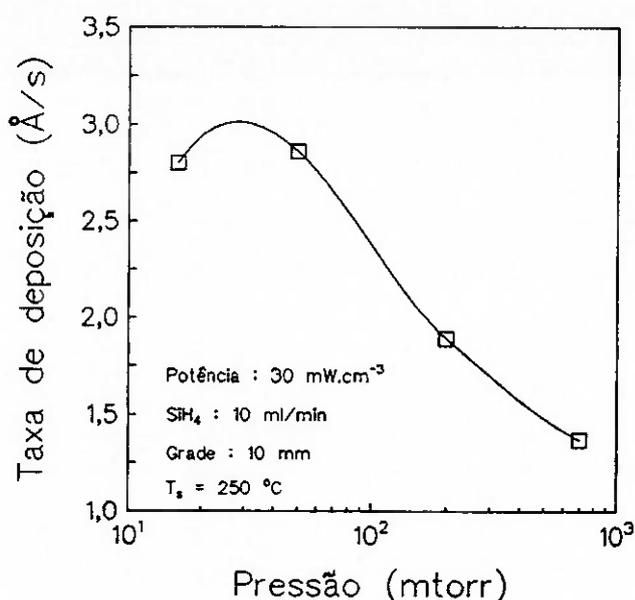


Fig. 5.9 - Taxa de deposição em função da pressão de deposição.

5.3.2 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO

As bandas de absorção no infravermelho para o modo "stretching" das ligações Si-H_x são mostradas na figura 5.10, para diferentes pressões. A incorporação de estruturas do tipo di-hidreto de silício é maior para amostras depositadas em pressões mais altas, como mostra o alargamento da banda de absorção para frequências mais altas.

O gráfico do conteúdo de hidrogênio em função da pressão de deposição (figura 5.11), obtido a partir do espectro da figura 5.10, mostra um pequeno aumento no conteúdo de hidrogênio ao se trabalhar com pressões maiores.

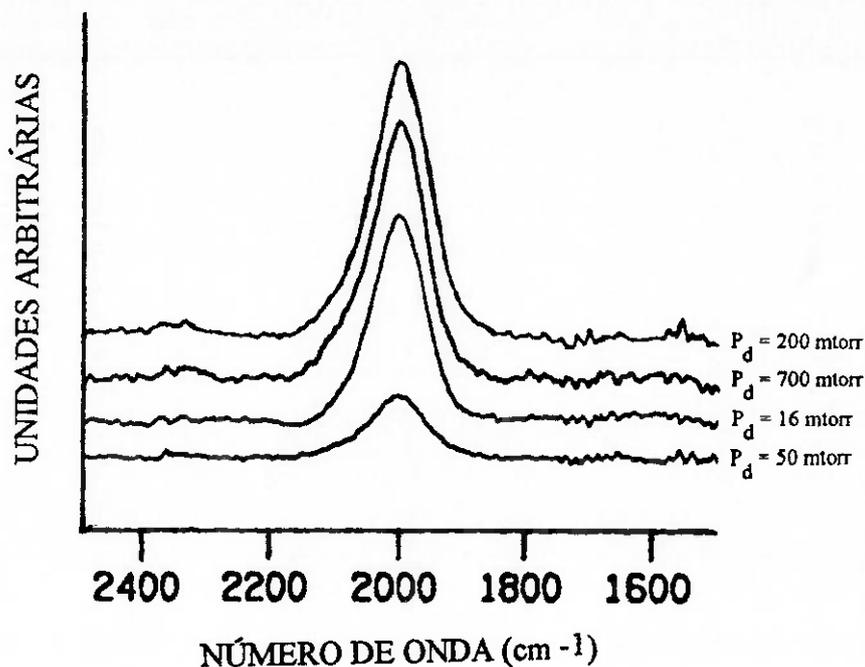


Fig. 5.10 - Espectros de absorção no infravermelho do modo "stretching" em função da pressão, para amostras depositadas à temperatura de 250 °C, fluxo de silano de 10 ml/min e densidade de potência de rf de 30 mW/cm³, utilizando a grade de 10 mm.

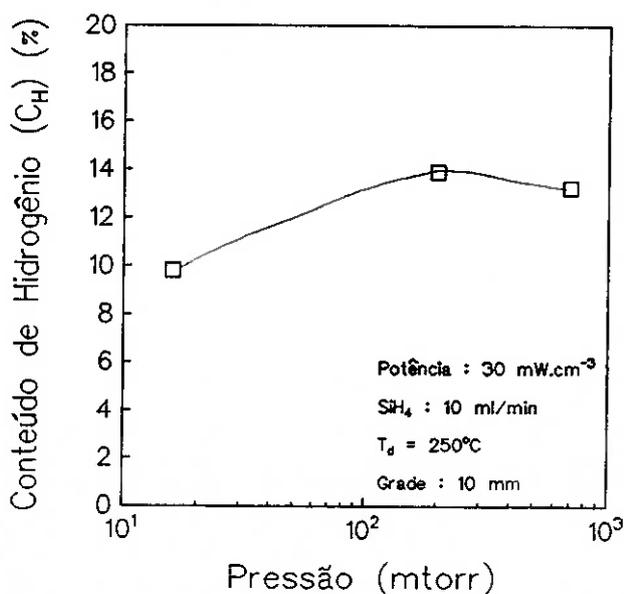


Fig. 5.11 - Variação do conteúdo de hidrogênio com a pressão de deposição.

Já a forma de incorporação do hidrogênio é bastante influenciada pela pressão, uma vez que a relação Si-H/Si-H₂ aumenta de 10 a 40 quando a pressão é diminuída de 700 a 16 mtorr, como pode ser visto na figura 5.12. Infere-se que as amostras depositadas à baixas pressões devem apresentar melhores características elétricas.

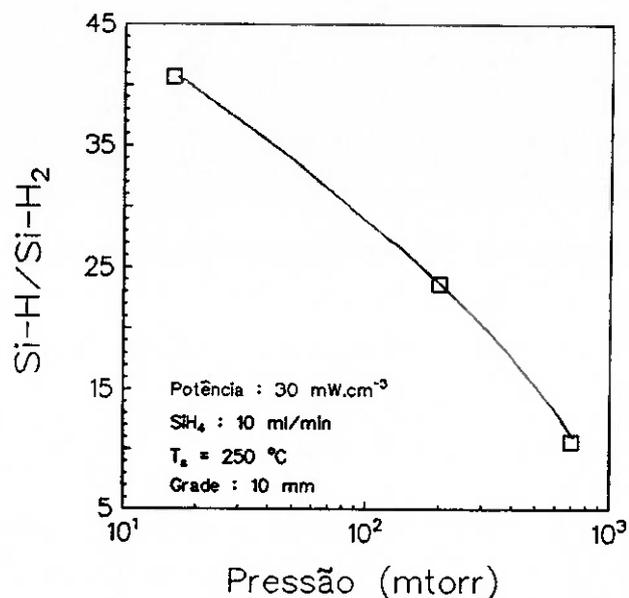


Fig. 5.12 - Variação da incorporação relativa de Si-H/Si-H₂ com a pressão de deposição.

5.3.3 CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS

A figura 5.13 mostra o valor do hiato óptico em função da pressão de deposição. Observa-se que as amostras depositadas em pressões maiores que 50 mtorr, apresentam uma diminuição do valor do hiato óptico, que não está associada ao aumento do conteúdo de hidrogênio visto na figura 5.11. Uma vez que valores menores que 1,70 eV não

são encontrados, usualmente, em materiais não dopados, essa redução do hiato óptico pode estar associada ao aumento da absorção nos estados de cauda, provenientes do aumento da desordem devida ao aumento relativo da incorporação de hidrogênio na forma de di-hidretos de silício, como se observa na figura 5.12.

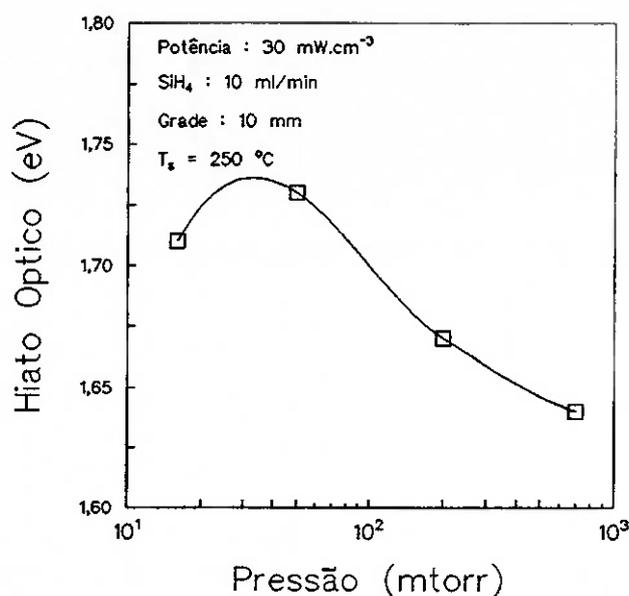


Fig. 5.13 - Variação do hiato óptico em função da pressão de deposição.

5.3.4 CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS

As figuras 5.14, 5.15 e 5.16 mostram que a pressão de deposição tem pouca influência sobre as propriedades de transporte elétrico das amostras. Foram obtidas amostras com valores de condutividades no escuro na faixa de 1 a $2 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ e fotossensibilidades de 2 a 6×10^4 . O relativamente alto valor da fotossensibilidade das amostras depositadas a pressões mais altas, não explicado pelos

resultados obtidos para a relação Si-H/Si-H₂, pode ter sua origem associada à já observada incorporação de hidrogênio na forma de di-hidreto de silício na estrutura, que resulta

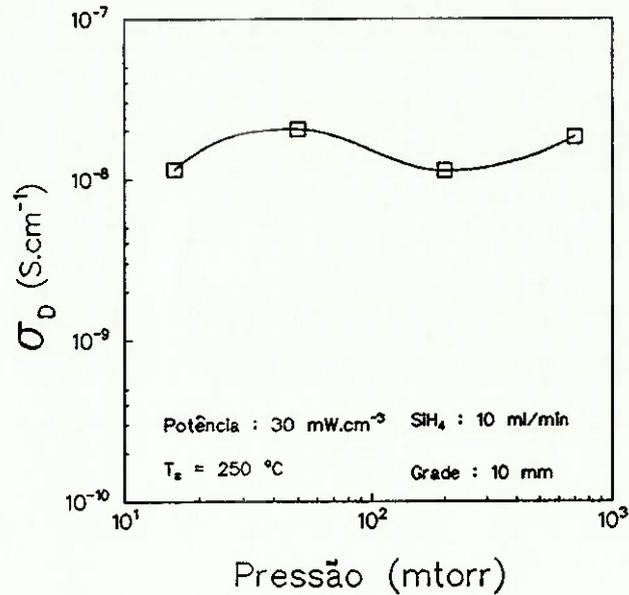


Fig.5.14 - Condutividade no escuro em função da pressão de deposição.

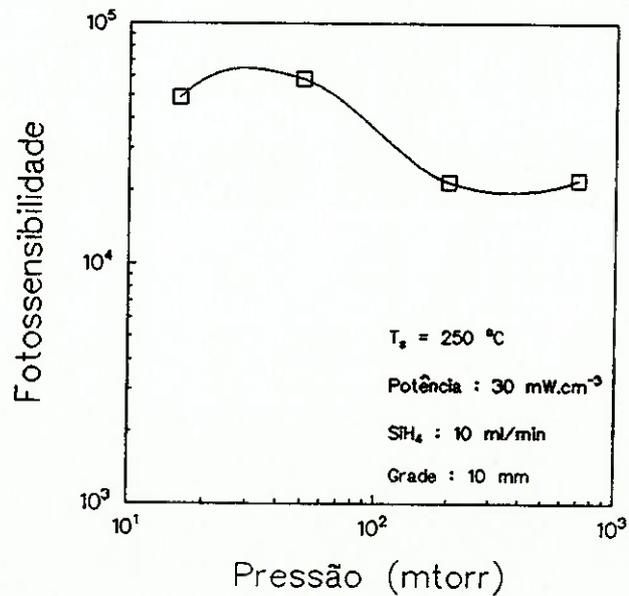


Fig. 5.15 - Fotossensibilidade em função da pressão de deposição.

na diminuição do hiato. A ocorrência de regiões de material mais ordenado é acompanhada da presença de estruturas do tipo di-hidreto de silício nas suas fronteiras. Segue que, apesar dessas amostras apresentarem a relação Si-H/Si-H₂ baixa, o aumento da mobilidade dos portadores leva a uma melhora nas características elétricas do material.

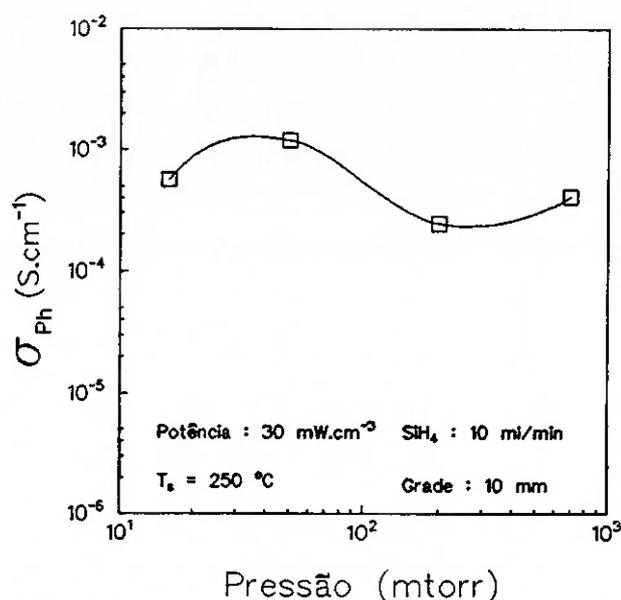


Fig. 5.16 - Fotocondutividade em função da pressão de deposição.

5.4. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A temperatura dos substratos é um dos parâmetros de deposição mais explorado recentemente, uma vez que é grande sua influência sobre a cinética de crescimento da película, principalmente na forma de incorporação do hidrogênio ao silício e, conseqüentemente sobre suas características optoeletrônicas.

Para a análise da influência da temperatura sobre as

características do material foram depositadas amostras em temperaturas entre 150 e 300 °C, fluxo de silano de 10 ml/min e densidade de potência de 30 mW/cm³ utilizando a grade de malha 10 mm. A fim de estudar o efeito conjunto da temperatura e da pressão, as amostras foram depositadas com pressões de 50 mtorr e 200 mtorr.

5.4.1 A TAXA DE DEPOSIÇÃO

A taxa de deposição aumenta com o aumento da temperatura para pressões médias (200 mtorr), como pode ser visto na figura 5.17. Para a pressão mais baixa estudada (50 mtorr), não há grande sensibilidade da taxa de deposição com a variação da temperatura.

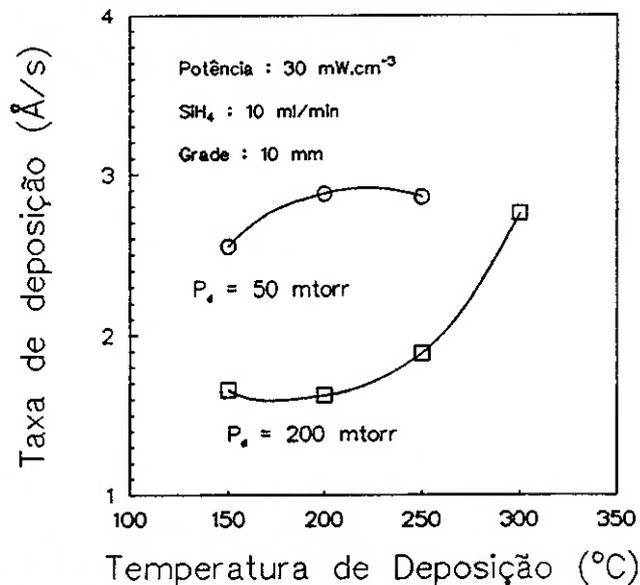


Fig. 5.17 - Taxa de deposição das películas em função da temperatura dos substratos.

Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por Matsuda e Tanaka [32,33]. No geral, a estrutura da película é determinada, principalmente, pelos processos de relaxação térmica dos precursores absorvidos pela superfície em crescimento. Nesse sentido, para a obtenção de um material com maior ordem estrutural, a distância que o precursor deve percorrer sobre a superfície deve ser longa, ou seja, deve ter um coeficiente de difusão superficial grande. Como o coeficiente de difusão superficial depende exponencialmente do inverso da temperatura, quanto maior a temperatura, maior a permanência do precursor sobre a película, levando a taxas de deposição mais altas.

As maiores taxas de deposição para amostras depositadas à pressão mais baixa, justificam-se pelo fato do livre caminho médio aumentar, como discutido na seção anterior.

As taxas de deposição variaram de 1,6 a 2,7 Å/s, para as amostras depositadas a 200 mtorr e, de 2,5 a 2,9 Å/s à pressão de 50 mtorr.

5.4.2 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO

Os espectros de absorção no infravermelho, apresentados na figura 5.18, mostram que com o aumento da temperatura diminui a absorção do modo "stretching" em $1990 - 2090 \text{ cm}^{-1}$ e em torno de $860 - 890 \text{ cm}^{-1}$, característico do modo "bending" do hidrogênio ligado nas formas Si-H_2 e Si-H_3 , o que representa uma melhora na estrutura do

material.

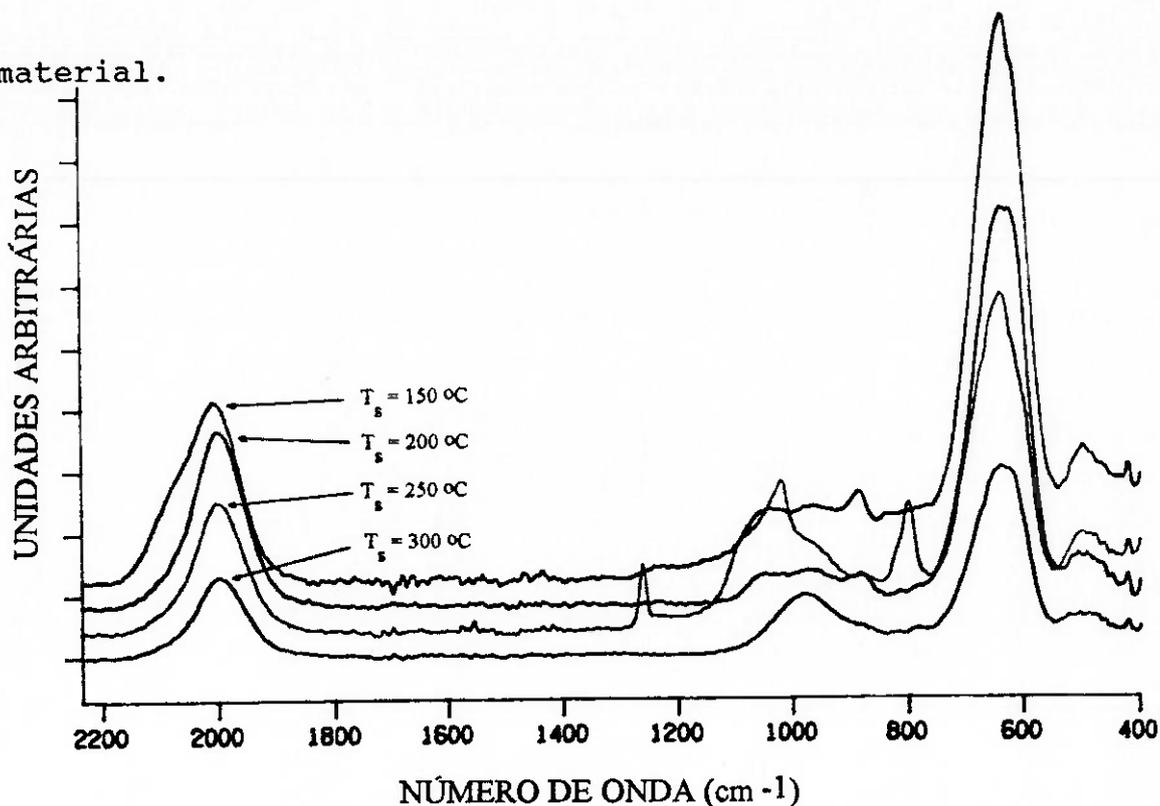


Fig. 5.18 - Espectros de absorção no infravermelho em função da temperatura de deposição para as amostras depositadas à densidade de potência de 30 mW/cm², fluxo de silano de 10 ml/min, grade de 10 mm e pressão de 200 mtorr.

Esses resultados são confirmados pela avaliação do conteúdo de hidrogênio, mostrado na figura 5.19. Com o aumento da temperatura, diminui o conteúdo de hidrogênio incorporado no material de 28 para 8 % atômico. Esse efeito está ligado ao processo de eliminação do hidrogênio na superfície em crescimento, discutido em 2.3.2.

A temperatura dos substratos tem grande influência sobre a forma com que o hidrogênio se liga à rede, como pode ser visto na figura 5.20. Com o aumento da temperatura do substrato ocorre uma maior incorporação do hidrogênio em estruturas do tipo monohidreto de silício. Temperaturas elevadas de substrato são utilizadas para a obtenção de

películas de estrutura microcristalina.

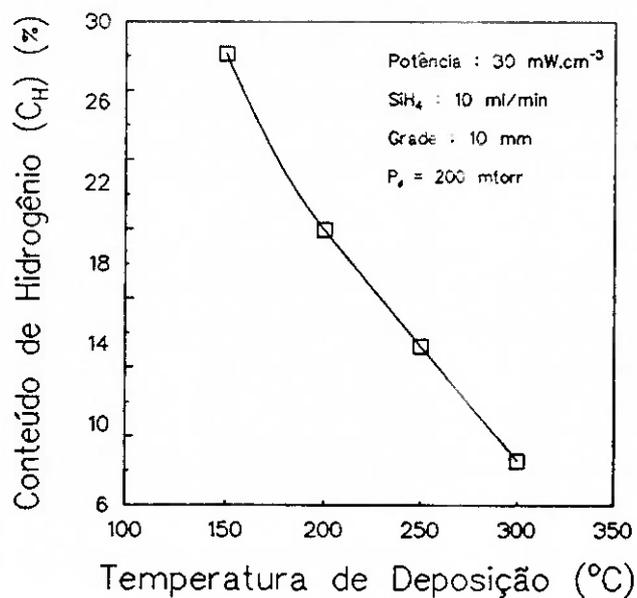


Fig. 5.19 - Variação do conteúdo de hidrogênio com a temperatura de deposição.

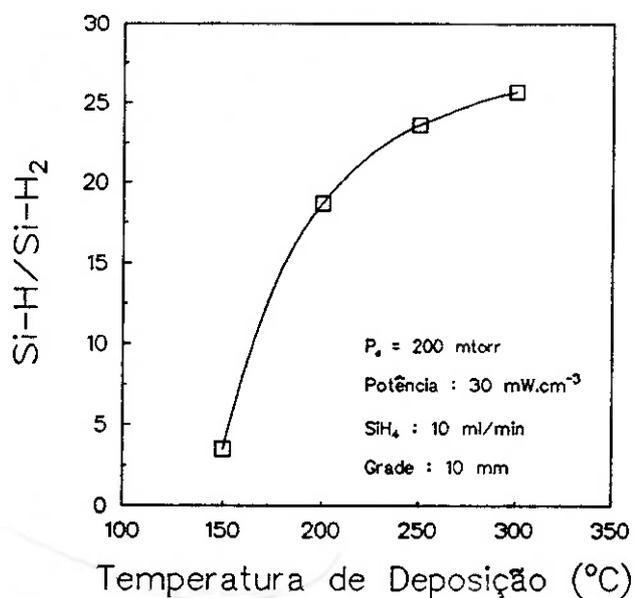


Fig. 5.20 - Incorporação relativa de Si-H/Si-H_2 em função da temperatura de deposição.

5.4.3 CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS

Os valores de hiato óptico diminuem com o aumento da temperatura de deposição, na faixa estudada, seguindo a diminuição do conteúdo de hidrogênio incorporado. As amostras foram preparadas nas pressões de 50 mtorr e 200 mtorr. Nas curvas do hiato óptico em função da temperatura, mostradas na figura 5.21, observam-se mínimos e novamente um aumento do valor do hiato para deposições a temperaturas maiores. O aumento visto deve estar relacionado à incorporação provável de carbono na estrutura.

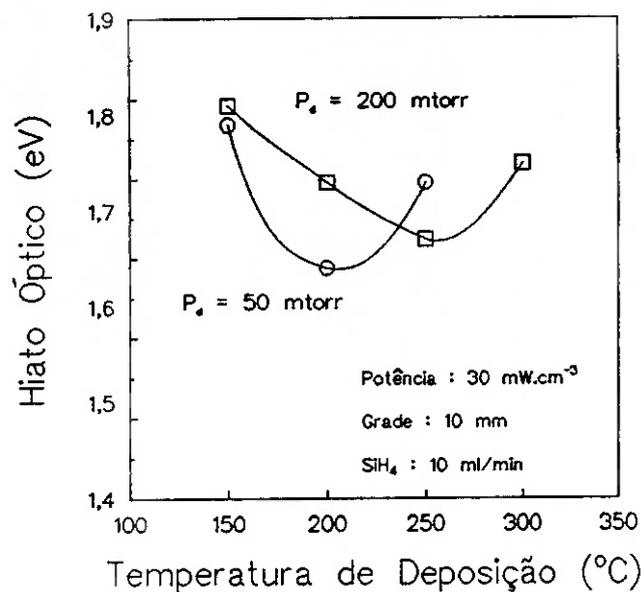


Fig. 5.21 - Variação do hiato óptico com a temperatura de deposição.

5.4.4 CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS

A melhora da qualidade da película com o aumento da temperatura é comprovada através da caracterização

elétrica.

A maior incorporação de estruturas tipo monohidreto de silício para temperaturas mais altas, é acompanhada por uma diminuição da condutividade no escuro e um aumento da fotocondutividade e da fotossensibilidade. Os resultados da caracterização elétrica são mostrados nas figuras 5.22, 5.23 e 5.24.

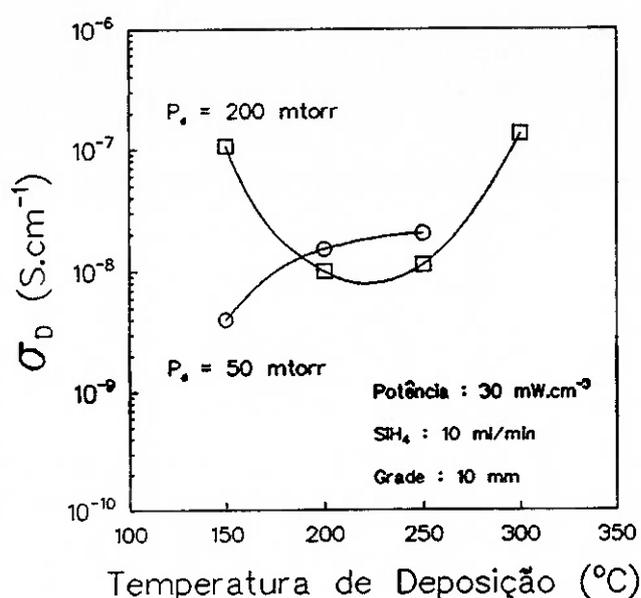


Fig. 5.22 - Condutividade no escuro em função da temperatura de deposição.

É importante notar que a amostra depositada à 300 °C, além de apresentar alta fotocondutividade, tem a maior condutividade no escuro, que pode estar relacionada à uma maior ordem estrutural do material e em conseqüência, aumenta a mobilidade dos portadores.

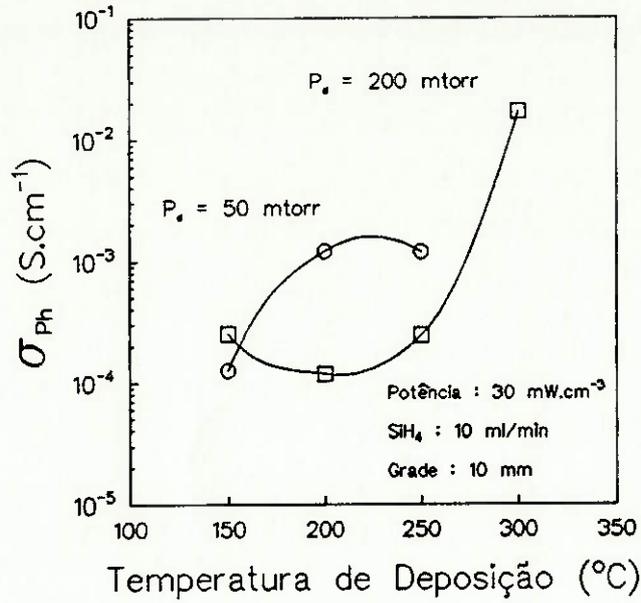


Fig. 5.23 - Fotocondutividade em função da temperatura de deposição.

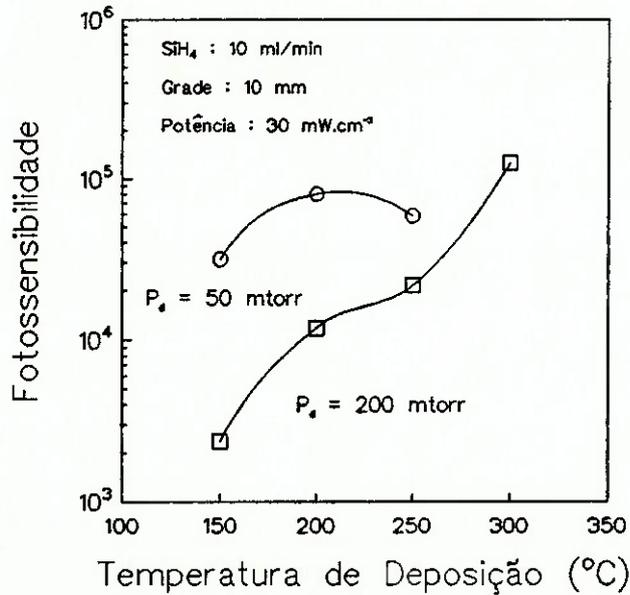


Fig. 5.24 - Fotossensibilidade em função da temperatura de deposição.

5.5 INFLUÊNCIA DO FLUXO DE SILANO

A alta velocidade de bombeamento dos gases, uma das características do reator construído, possibilita a utilização de elevados fluxos gasosos à baixas pressões. Nessas condições de deposição obtêm-se características interessantes do material, como veremos.

Foram analisadas amostras depositadas com densidade de potência de rf de 30 mW/cm^3 , à temperatura de 250°C , pressão de 200 mtorr, utilizando a grade de espaçamento 10 mm como eletrodo. O fluxo de silano foi variado de 2 a 30 ml/min.

5.5.1 A TAXA DE DEPOSIÇÃO

A taxa de deposição aumenta em até três vezes com o aumento do fluxo de silano.

Esse aumento na taxa de deposição está relacionado ao tempo de residência do gás no interior da câmara. Quanto maior o fluxo gasoso, menor seu tempo de residência, para uma dada pressão. Diminui assim a dissociação do silano, o que leva a uma diminuição do fluxo de hidrogênio na superfície em crescimento. O hidrogênio desfaz as ligações entre átomos de silício na superfície, levando ao crescimento de estruturas do tipo colunar, fazendo com que a taxa de deposição diminua.

As taxas de deposição variaram de 0,9 a 2,9 Å/s com o aumento do fluxo de silano, como pode ser visto na figura

5.25.

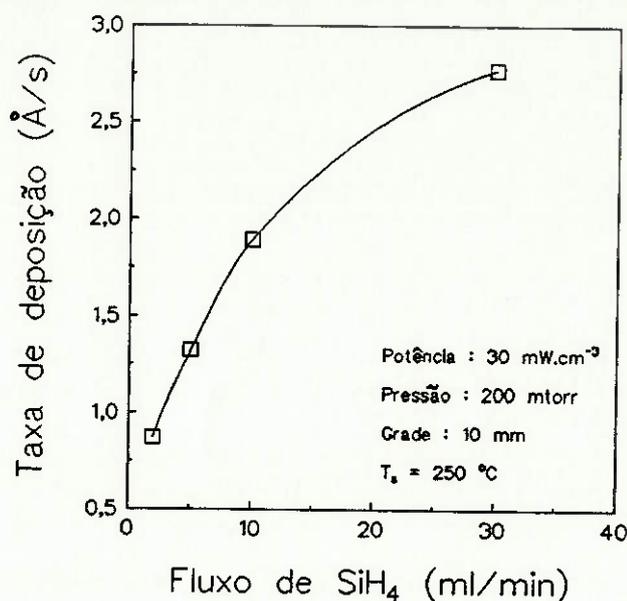


Fig. 5.25 - Variação da taxa de deposição com o fluxo de silano.

5.5.2 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO

Os espectros de absorção no infravermelho do modo "stretching" das ligações silício-hidrogênio (figura 5.26) mostram a diminuição da incorporação de hidrogênio ao silício com o aumento do fluxo de silano.

Como afirmado anteriormente, a baixa dissociação do silano leva à obtenção de materiais menos hidrogenados. Na figura 5.27 pode-se observar a diminuição do conteúdo de hidrogênio incorporado, com o aumento do fluxo de silano, situação onde esse dissocia menos.

Uma confirmação da melhora obtida na qualidade do material depositado com altos fluxos de silano, vem da medida da incorporação relativa de Si-H/Si-H₂, apresentada

na figura 5.28.

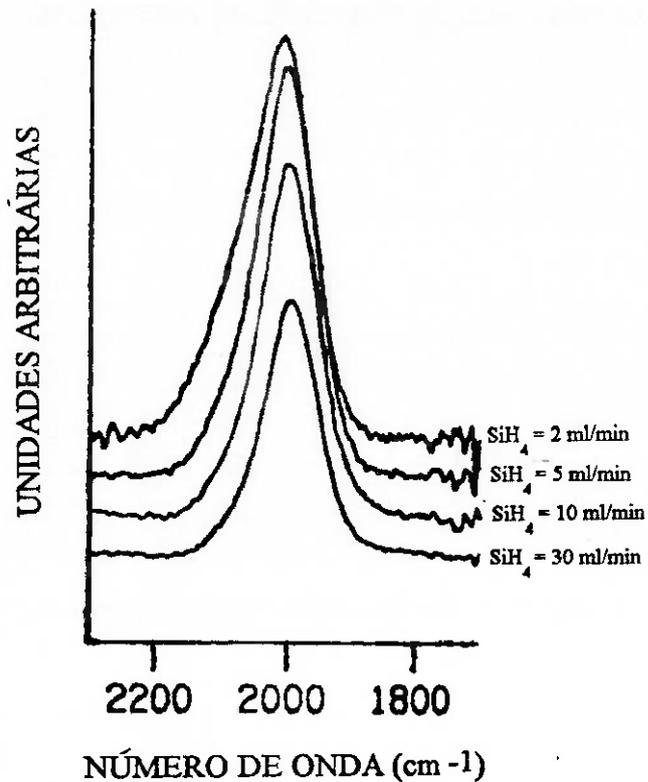


Fig. 5.26 - Espectros de absorção no infravermelho do modo "stretching", para amostras depositadas à temperatura de 250 °C, pressão de 200 mtorr, densidade de potência de 30 mW/cm³, com a grade de 10 mm em função do fluxo de silano.

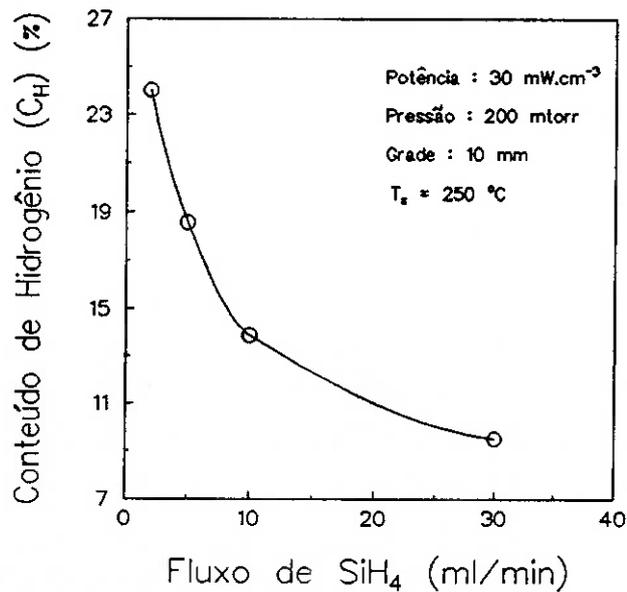


Fig. 5.27 - Variação do conteúdo de hidrogênio com o fluxo de silano.

A tendência de ocorrência de estruturas do tipo di-hidreto de silício é maior para fluxos menores que 10 ml/min.

Materiais com predomínio de monohidretos de silício podem ser obtidos para fluxos entre 10 e 30 ml/min, onde a relação Si-H/Si-H₂ tem seus valores mais altos.

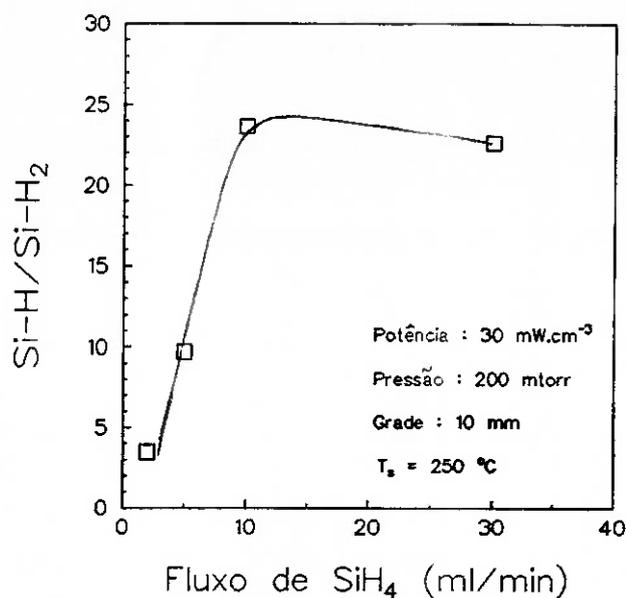


Fig. 5.28 - Incorporação relativa de Si-H/Si-H₂ com a variação do fluxo de silano.

5.5.3 CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS

Os resultados das medidas do hiato óptico em função do fluxo de silano são apresentados na figura 5.29.

O valor do hiato óptico para as amostras consideradas variou de 1,67 eV a 1,80 eV, valores aceitáveis para amostras Si-a:H não dopado.

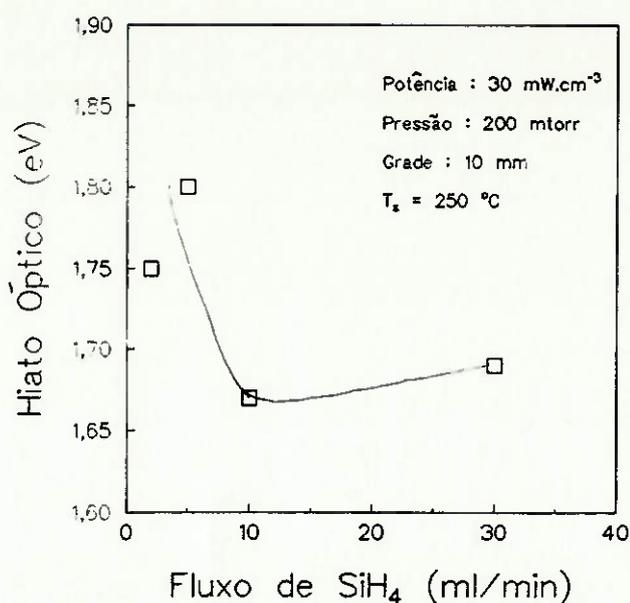


Fig. 5.29 - Variação do hiato óptico com o fluxo de silano.

A variação do valor do hiato óptico com o fluxo de silano segue a variação do conteúdo de hidrogênio das amostras, ou seja, maior o conteúdo de hidrogênio, maior o valor do hiato óptico.

5.5.4 CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS

As figuras 5.30, 5.31 e 5.32 mostram as variações da condutividade no escuro, da fotocondutividade e da fotossensibilidade com o fluxo de silano, respectivamente. Observa-se que a fotossensibilidade do material depende muito pouco da variação do fluxo de silano.

Os maiores valores da condutividade no escuro e da fotocondutividade das amostras depositadas com fluxos elevados, condição em que há menor dissociação do silano, indicam uma maior ordenação estrutural do material.

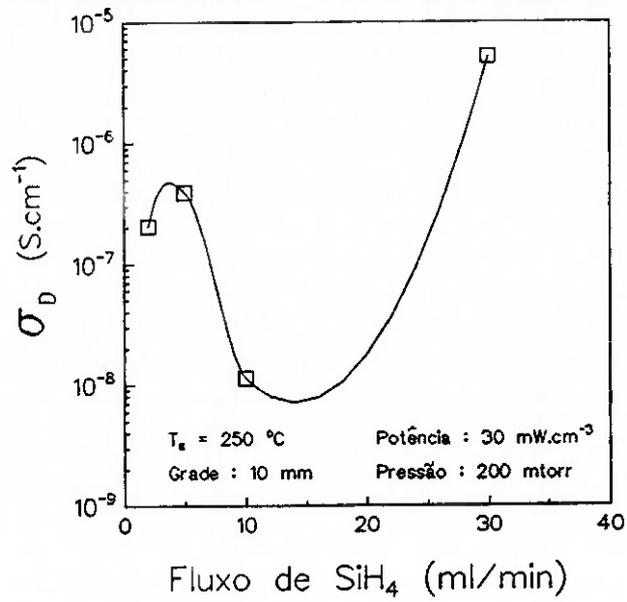


Fig. 5.30 - Condutividade no escuro em função do fluxo de silano

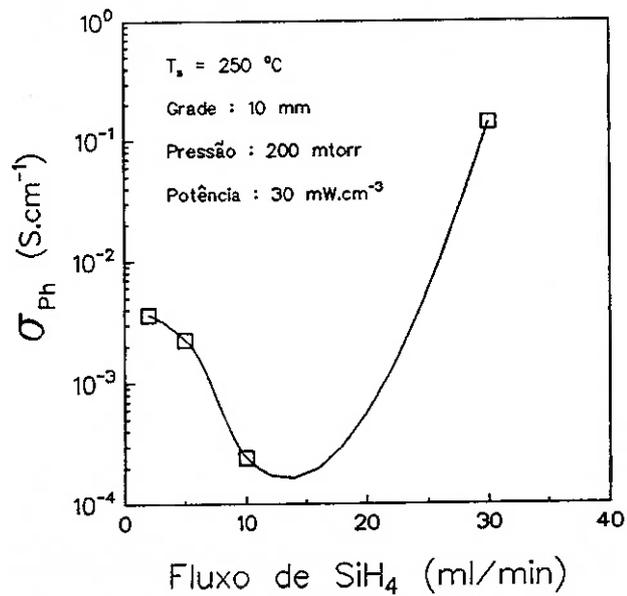


Fig. 5.31 - Fotocondutividade em função do fluxo de silano.

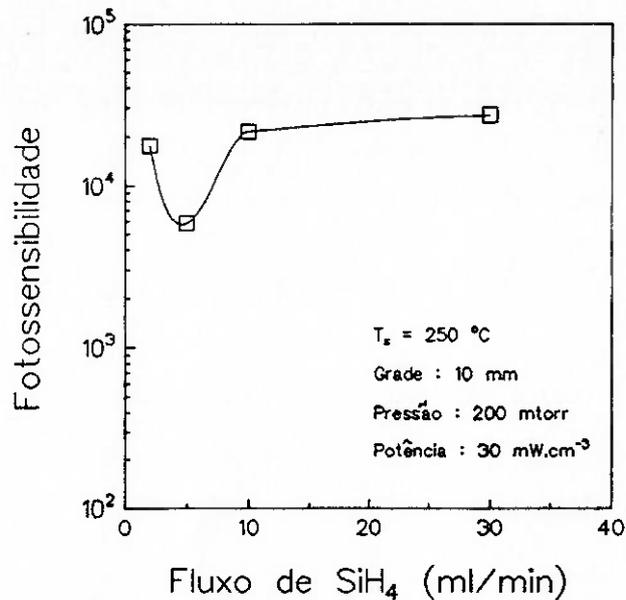


Fig. 5.32 - Fotossensibilidade em função do fluxo de silano.

5.6 INFLUÊNCIA DA REMOTICIDADE DO PLASMA

A distância dos eletrodos de rf ao porta substratos na configuração triodo é um fator de fundamental importância no crescimento da película, uma vez que determina a distância que o precursor deve percorrer para alcançar a superfície da película em crescimento.

Quanto maior a distância, menor a probabilidade dos precursores com menor tempo de vida alcançarem a superfície, como foi mostrado por Matsuda e Tanaka [32,33], com a chamada técnica seletiva de radicais.

Nesse sentido, foram depositadas amostras com as grades de malha 10 mm colocadas a uma distância ($X = 80 \text{ mm}$) que é o dobro da utilizada nos depósitos anteriores. A temperatura e a densidade de potência de rf foram fixadas em 200°C e $30 \text{ mW}/\text{cm}^3$ e, a pressão e fluxo de silano

variados de 50 a 700 mtorr e 5 e 30 ml/min.

5.6.1 A TAXA DE DEPOSIÇÃO

A taxa de deposição aumenta com a diminuição da pressão para ambos os fluxos estudados. Para o fluxo de silano de 30 ml/min, o efeito do aumento da pressão na taxa de crescimento se manifesta através de uma diminuição praticamente linear naquela. Para o fluxo de silano de 5 ml/min o efeito do tempo de vida dos precursores no plasma é menos sentido para pressões maiores que 200 mtorr.

Os valores da taxa de deposição em função da pressão para o plasma remoto são menores do que os obtidos com as grades próximas ao substrato, como é de se esperar e são mostrados na figura 5.33.

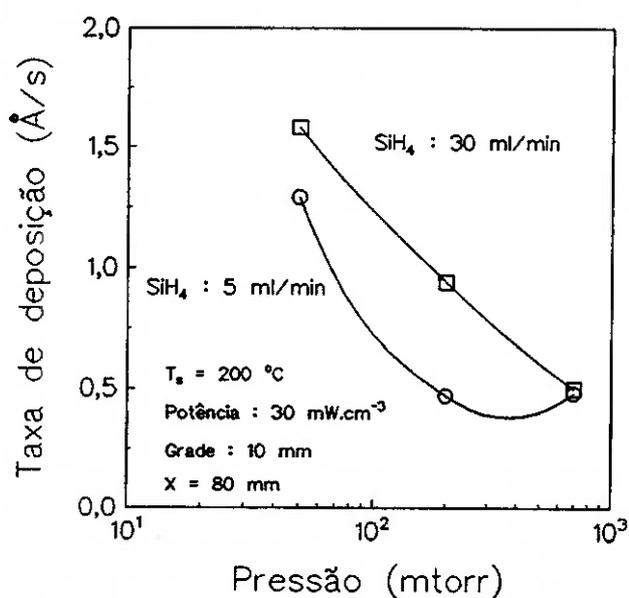


Fig. 5.33 - Variação da taxa de deposição em função da pressão de deposição em plasma remoto.

5.6.2 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO

Os espectros de absorção no infravermelho do modo "stretching" das ligações Si-H_x, apresentados na figura 5.34, mostram uma maior influência da distância do plasma ao porta-substratos sobre a forma de incorporação do hidrogênio, para as amostras depositadas com fluxo de silano de 30 ml/min. O deslocamento da banda de absorção em 2000 cm⁻¹ para valores mais altos, mostra um aumento acentuado da incorporação de di-hidretos de silício. Podemos notar que para a pressão de 200 mtorr, a amplitude do pico de absorção das ligações Si-H₂ (2090 cm⁻¹) é comparável à do pico das ligações Si-H. Para a amostra depositada a 700 mtorr, no entanto, é predominante a presença de estruturas do tipo di-hidreto de silício.

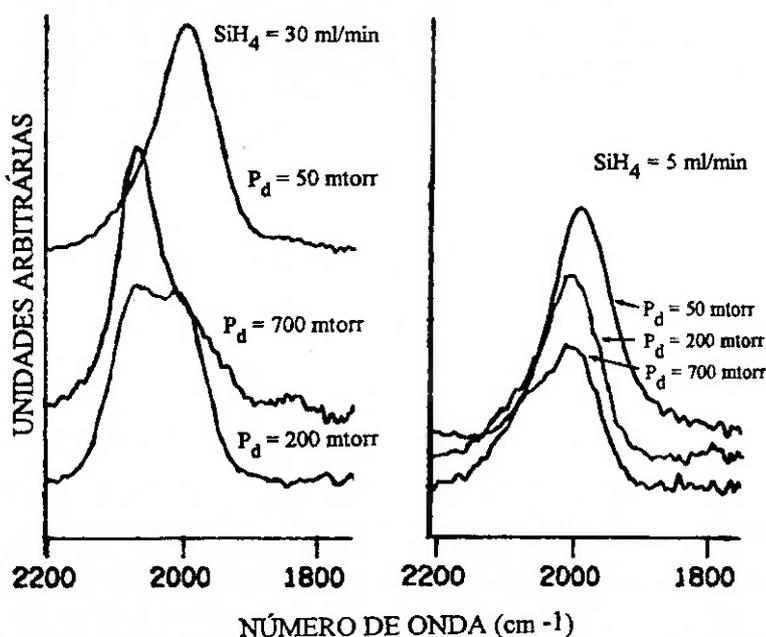


Fig. 5.34 - Espectro de absorção no infravermelho do modo "stretching" em função da pressão em plasma remoto, para amostras depositadas à temperatura de 250°C, densidade de potência de 30 mW/cm³, com a grade de 10 mm e fluxos de 5 e 30 ml/min.

O conteúdo de hidrogênio incorporado aumenta com o aumento da pressão até 300 mtorr, quando então diminui, para as amostras depositadas com 30 ml/min de fluxo de silano. As amostras depositadas com fluxo de silano de 5 ml/min apresentam menor conteúdo de hidrogênio, com um mínimo em 200 mtorr. A figura 5.35 mostra o conteúdo de hidrogênio em função da pressão de deposição.

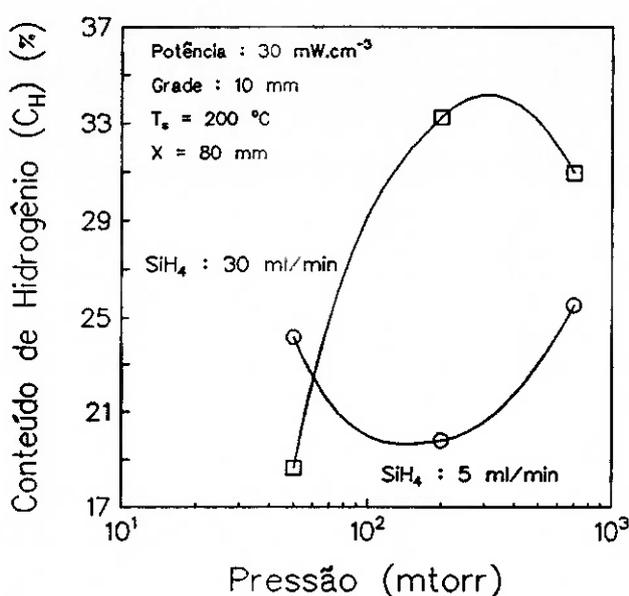


Fig. 5.35 - Variação do conteúdo de hidrogênio em função da pressão de deposição em plasma remoto.

As amostras depositadas em plasma remoto apresentam alto conteúdo de hidrogênio (19 a 34 % at.) para ambos os fluxos estudados.

A análise da incorporação relativa de Si-H/Si-H₂ (figura 5.36) confirma os resultados das medidas de absorção no infravermelho. A incorporação de hidrogênio na forma de di-hidretos de silício é muito maior para pressões maiores que 50 mtorr.

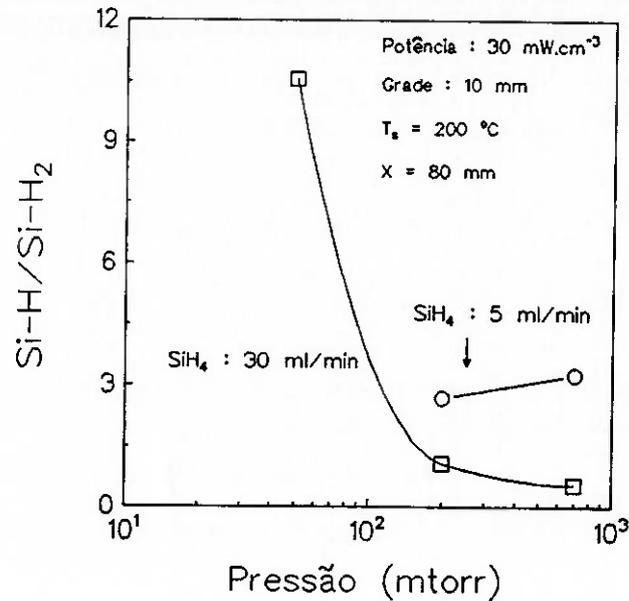


Fig. 5.36 - Incorporação relativa de Si-H/Si-H₂ em função da pressão de deposição em plasma remoto.

5.6.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

A figura 5.37 mostra o valor do hiato óptico em função da pressão de deposição. O aumento do hiato está relacionado ao aumento do conteúdo de hidrogênio para as amostras depositadas com alto fluxo. O valor de 1,99 eV da amostra depositada a 700 mtorr deve-se à incorporação de carbono, como se pôde observar no seu espectro de infravermelho, que mostra uma acentuada absorção em 1261 cm⁻¹. O carbono tem sua origem, provavelmente, na retrodifusão do óleo das bombas de vácuo. A variação do hiato para as amostras depositadas a baixo fluxo é menor, como se esperava, de acordo com o comportamento do conteúdo

de hidrogênio, também menor para deposição com fluxos baixos.

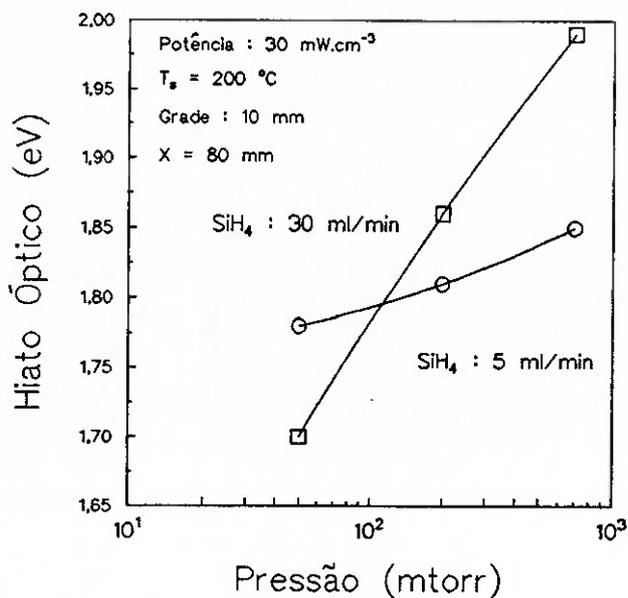


Fig. 5.37 - Variação do hiato óptico em função da pressão de deposição em plasma remoto.

Com a exceção da amostra depositada à baixa pressão e alto fluxo, todas as outras têm hiato óptico maiores que 1,79 eV.

5.6.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

As medidas de condutividade no escuro em função da pressão de deposição (figura 5.38), mostram pouca variação em torno de 10^{-7} S.cm⁻¹ para as amostras depositadas.

As variações na fotocondutividade, figura 5.39, são as responsáveis pelas variações na fotossensibilidade, figura 5.40, já que a condutividade no escuro é pouco sensível à variação de pressão e fluxo de silano no modo "plasma

remoto".

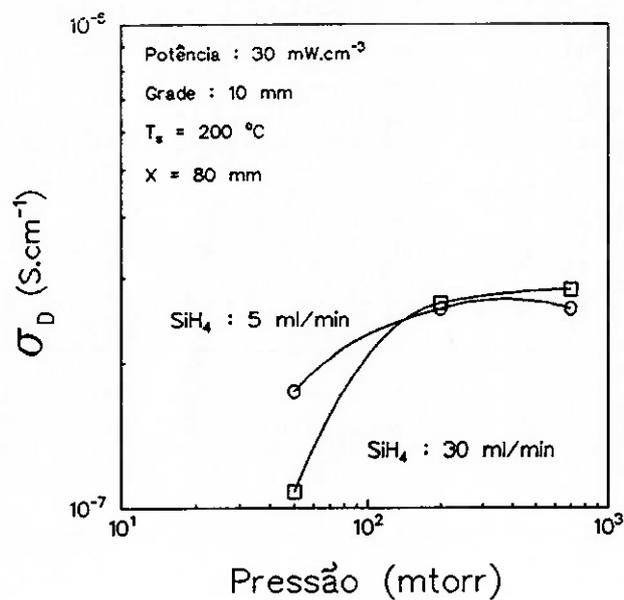


Fig. 5.38 - Condutividade no escuro em função da pressão de deposição em plasma remoto.

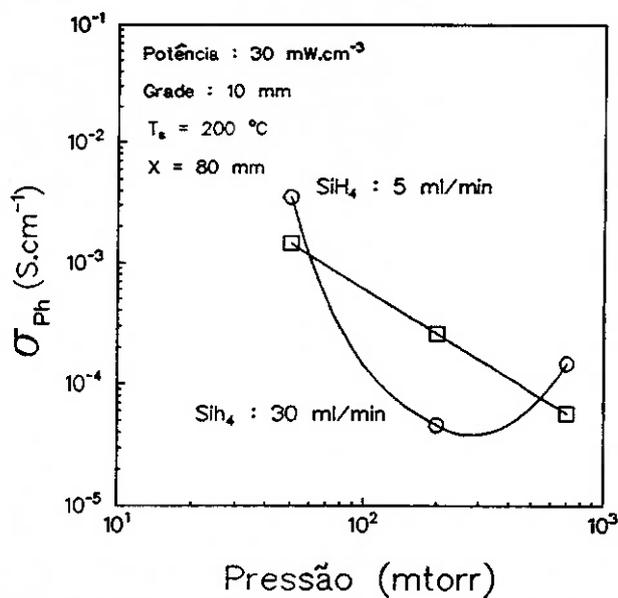


Fig. 5.39 - Fotocondutividade em função da pressão de deposição em plasma remoto.

As medidas de fotossensibilidade mostram melhores características das amostras depositadas à baixa pressão,

onde os efeitos do plasma remoto são menos sentidos, tendo valores maiores que 10^4 naquelas condições.

A fotossensibilidade é mais sensível às variações de pressão para as amostras depositadas a alto fluxo.

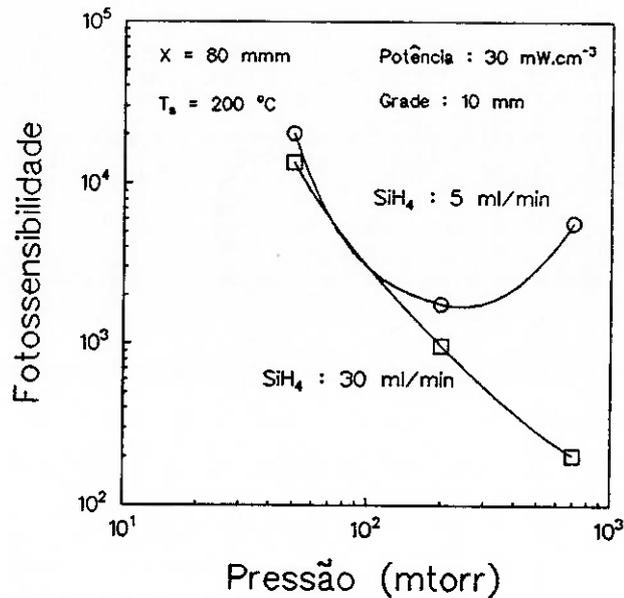


Fig. 5.40 - Fotossensibilidade em função da pressão de deposição em plasma remoto.

5.7 A ENERGIA DE ATIVAÇÃO DAS PELÍCULAS DEPOSITADAS

A fim de se conhecer o caráter da condutividade das películas depositadas traçamos as curvas do $\ln \sigma$ contra o inverso da temperatura e calculamos sua energia de ativação, E_A , como descrito na seção 4.7.

O nível de fermi de um semiconductor não dopado ideal se encontra localizado no meio do hiato de energias proibidas, a zero grau Kelvin. Portanto, a energia necessária para promover um elétron para a banda de condução deste material, E_A , deve ser igual à metade do

valor do hiato proibido. Na prática, o nível de fermi se encontra ligeiramente deslocado, devido à incorporação de impurezas contaminantes e/ou defeitos no material, levando a um caráter levemente dopado do material.

A figura 5.41 mostra a curvas da condutividade em função da temperatura para algumas das amostras depositadas nesse trabalho.

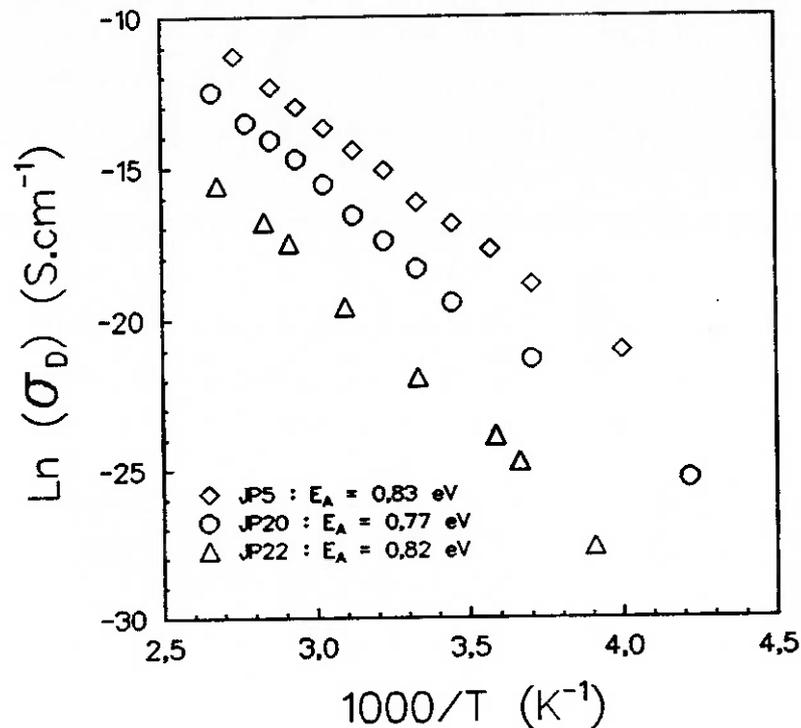


Fig. 5.41 - Curvas do $\ln \sigma$ vs. $1000/T$ das amostras indicadas na legenda da figura. Os valores da E_A também são apresentados.

Para se ter uma idéia da qualidade do material depositado, devemos observar se este se comporta de acordo com a curva de Arrhenius (equação 4.8), o que indica um material de boa qualidade.

Como se pode observar na figura 5.41 o $\ln \sigma$ das amostras têm comportamento linear em função da temperatura,

que permite, através da extrapolação desta reta ao eixo da temperatura, determinar sua energia de ativação. Convém ressaltar que todas as amostras depositadas tiveram comportamento elétrico adequado e, seus valores de energia de ativação foram aproximadamente iguais à metade do valor do hiato proibido.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

A construção do reator PECVD, objeto deste trabalho, com inovações que puderam ter seu mérito comprovado através da deposição e caracterização de películas de silício amorfo hidrogenado, atingiu os objetivos propostos.

Dentro dos objetivos propostos, pudemos comprovar a eficiência do sistema de alto vácuo, que atinge pressões residuais de $\sim 10^{-7}$ torr em algumas horas e, do sistema de bombeamento da etapa de processo. Os testes de bombeamento dos gases mostrou que o aumento da velocidade de bombeamento, conseguido com a compactação do sistema de vácuo permite a deposição de películas à baixas pressões e altos fluxos gasosos.

A utilização de controladores de fluxo de massa, munidos de válvulas de corte instantâneo, aliado à alta velocidade de bombeamento, mostrou-se eficiente na troca dos gases reagentes, o que deve permitir um bom controle na deposição de camadas de diferentes materiais.

Os resultados da caracterização das películas de Si-a:H intrínseco, apresentados no capítulo 5, comprovam a eficiência do reator construído. Estes indicam que películas depositadas com densidades de potência maiores que 30 mW/cm^2 , à baixas pressões, em temperaturas de 200 a 300°C e fluxo de silano maior que 10 sccm, levam a películas com boas características optoeletrônicas.

A incorporação de carbono observada em algumas películas, provavelmente devido à retrodifusão de óleo das bombas de vácuo, deve ser evitada com a inclusão de uma armadilha fria na tubulação de entrada da bomba de processo.

Uma conclusão interessante desse trabalho foi a constatação de que a geometria dos eletrodos tem grande influência nas características das películas. Uma maior investigação desse fenômeno se faz necessária num futuro trabalho.

A possibilidade de deposição de diversas ligas de silício amorfo, dopadas ou não, e outros materiais, com este reator, com certeza abrirá nova frente para trabalhos de pesquisa na área de novos materiais e dispositivos eletrônicos.

ANEXO

DETERMINAÇÃO DO CONTEUDO DE HIDROGÊNIO Á PARTIR DO
ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

O espectro de absorção do Si-a:H no infravermelho consiste de três regiões de absorção - o modo "wagging" em 640 cm^{-1} , uma dupla banda em $840 - 890 \text{ cm}^{-1}$ devido aos modos "bending" e "scissors" do di-hidreto de silício e dois modos "stretching" centrados em $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ e 2100 cm^{-1} . A banda de absorção em 2000 cm^{-1} é comumente atribuída aos monohidretos de silício isolados (Si-H) e, a banda em 2100 cm^{-1} atribuída aos grupamentos ("clusters") de monohidretos de silício, bem como aos poli-hidretos de silício (Si-H_x , $x = 2$ ou 3).

A absorção no infravermelho para os três modos está relacionada ao conteúdo de hidrogênio através das energias dos osciladores. A constante de proporcionalidade varia com o inverso da energia do oscilador e relaciona a concentração de hidrogênio N_H à absorção integrada via

$$N_H = K \cdot I, \quad (1A)$$

onde

$$I = \int (\alpha/\omega) \cdot d\omega \quad (2A)$$

α é o coeficiente de absorção, ω é a frequência em cm^{-1} , e a integral é feita sobre a banda de absorção de interesse. A frequência ω no denominador normaliza a integral para a frequência característica do oscilador no modo de vibração considerado.

O cálculo da constante de proporcionalidade A tem sido feito usando-se várias técnicas como: análise de reação nuclear, evolução de hidrogênio, espalhamento de partículas α , espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS) e espalhamento nuclear elástico. A maioria dos estudos que medem a absorção do modo "wagging" suportam o trabalho de Fang et al. [39], que encontrou $K_{640} = 1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$.

A absorção do modo "wagging" é proporcional ao conteúdo de hidrogênio total, independente da configuração das ligações. A absorção dos modos "bending" e "stretching", por outro lado, são dependentes da configuração. As constantes de proporcionalidade para o modo "stretching" em 2000 e 2100 cm^{-1} são assumidas iguais constantemente.

Os dados obtidos à partir do espectro de absorção no infravermelho são, usualmente, analisados pelo método de Brodsky, Cardona e Cuomo (BCC) [37] e pelos coeficientes de proporcionalidade de Fang et al. [39], $K_{640} = 1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, para o modo "wagging" e $K_{2000} = K_{2100} = 1,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ para o modo "stretching". Maley e Szafranek [64] e Maley [65], mostraram recentemente que o método BCC pode levar a erros significativos na determinação dos coeficientes de absorção, particularmente para filmes de $\sim 1 \mu\text{m}$ de

espessura, como é o caso das amostras utilizadas nesse trabalho.

Usando análises de reação nuclear [66], Langford et al. [67] obtiveram os coeficientes de proporcionalidade $K_{640} = (2,1 \pm 0,2) \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, $K_{2000} = (9,0 \pm 1,0) \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ e $K_{2100} = (2,2 \pm 0,2) \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$, que são utilizados nesse trabalho. Note que o valor de K_{2000} calculado por Fang é aproximadamente uma média dos valores de K_{2000} e K_{2100} calculados por Langford.

Portanto, a concentração de hidrogênio pode ser calculada à partir do espectro de absorção do modo "stretching" através de

$$N_H = K_{2000} \cdot I_{2000} + K_{2100} \cdot I_{2100} \quad (\text{A3})$$

As absorções integradas I_{2000} e I_{2100} são obtidas através da desconvolução das bandas de absorção em 2000 cm^{-1} e 2100 cm^{-1} , como mostra a figura A.1.

O espectrofotômetro por transformada de Fourier FTS-40 utilizado para as medidas de absorção no infravermelho nesse trabalho, tem programas que possibilitam a escolha da linha de base do espectro e das bandas de absorção desconvolucionadas. A área das bandas de absorção tem unidade de absorbância (A) versus frequência (cm^{-1}), que à partir das equações 4.4, A2 e A3 resulta em

$$N_H = K_{2000} \cdot \frac{I_{2000}}{\omega_{2000}} \cdot \frac{\ln(10)}{d} + K_{2100} \cdot \frac{I_{2100}}{\omega_{2100}} \cdot \frac{\ln(10)}{d} \quad (\text{A4})$$

O conteúdo de hidrogênio é obtido dividindo-se a concentração de hidrogênio N_H , calculada em A4, por $5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, a densidade do silício cristalino.

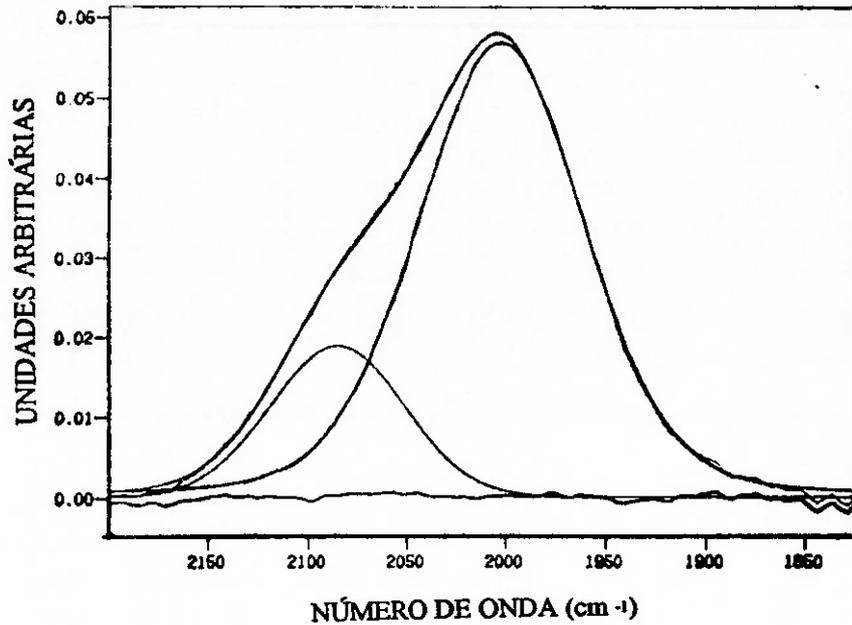


Fig. A.1 - Bandas de absorção do modo "stretching" em 2000 e 2100 cm^{-1} , desconvolucionadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Spear, W.E., LeComber, P.G. (1975) Substitutional Doping of Amorphous Silicon: Solid State Comm., 17, 1193-1196.
- [2] LeComber, P.G., Proceedings of 8th EC Photovoltaic Energy Conference (KluwerAcademic, Dordrecht, The Netherlands, 1988) 1229
- [3] Madan A., Shawn M.P. (1988). The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors. p.1.
- [4] Zachariasen, N.H. (1932). J.Am. Chem.Soc. 31, 1164.
- [5] Adler, D. (1971). Amorphous Semiconductors, CRC, Cleveland, Ohio.
- [6] Ley, L., Kowalczyk, S., Pollak, R., and Shirley, D.A. (1972). Phys. Rev. Lett. 29, 1088.
- [7] Andrade, A.M.. Obtenção e Caracterização de Filmes Finos de Silício Amorfo. Aplicações em Dispositivos Eletrônicos. São Paulo, 1989, 105 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [8] Scott, B.A.; in Semiconductors and Semimetals 21. Hydrogenated Amorphous Silicon, Part A, p. 123 (Academic Press Inc., Orlando, 1984).
- [9] Konagai, M., Hirose, M., Osaka, Y., Nokogawa, K., Ashida, Y., Kitagawa, N. and Isogaya, K.: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L46.
- [10] Paul, W., Anderson, D.A.: Solar Energy Mater. 5 (1981) 229.
- [11] LeComber, P.G., Spear, W.E. (1970) Phys.Rev. Letters 25, 509-511.
- [12] Brodsky, M.H., Title, R.S., Weiser, K. and Pettit, G.D. (1970) Structural, Optical and Electrical Properties of Amorphous Silicon Films. Phys. Rev., B. vol. 1, 6, 2632-2641.
- [13] Madan, A., LeComber, P.G. and Spear, W.E. (1976). J. Non. Cryst. Solids 20, 239.
- [14] Madan, A. and LeComber, P.G. (1977). Proc. 7th. Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors (W.E. Spear, ed.), p.377. CICL, University of Edinburgh.
- [15] Spear, W.E. and LeComber, P.G. (1972). J. Non. Cryst. Solids, 8-10, 727.

- [16] Madan, A. (1983). Ph.D. Thesis, University of Dundee.
- [17] Brodsky, M.H., Cuomo, J.J. (1977). Phys. Rev. B16, 3556.
- [18] Lucovsky, G., Nemonich, R.J. and Knights, J.C. (1979). Phys. Rev. B19, 2064.
- [19] Brodsky, M.H. (1977). Thin Solid Films 40, L23.
- [20] Turban, G., Catherine, Y. and Grolleau, B. (1979). Thin Solid Films 60, 147.
- [21] Perrin, J., Solomon, I. Bourdon, G., Fontenille, J. and Ligeon, E. (1979). Thin Solid Films 62, 327.
- [22] Matsuda, A. and Tanaka, K. (1982). Thin Solid Films 92, 171.
- [23] Turban, G., Catherine, Y. and Grolleau, B. (1980). Thin Solid Films 67, 309.
- [24] Hirose, M., Hamasaki, T., Mishima, Y., Kinata, H. and Osaka, Y. (1981). AIP Conf. Proc. No. 73, Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors (R.A. Street, D.K. Biegelson, and J.C. Knights, eds.) p.10 AIP, New York.
- [25] Kampas, F.J. and Griffith, R.W. (1981) Appl. Phys. Lett. 39, 407.
- [26] Kampas, F.J. (1982). J.Appl. Phys. 53, 6408.
- [27] Perkins, G.G., Austin, E.R. and Lampe, F.W. (1979). J. Am. Chem. Soc. 101, 1109.
- [28] Robertson, R., Hils, D., Catham, H. and Galladher, A. (1983). Appl. Phys. Lett. 43, 544.
- [29] Longeway, P.A., Wiekliem, H.A. and Estes, R.D. (1984). J.Phys. Chem 88, 73.
- [30] Knights, J.C. and Lujan, R.A. (1979). Appl.Phys. Lett. 35, 244.
- [31] Taniguchi, M., Hirose, M., Hamasaki, T. and Osaka, Y. (1980) Appl. Phys. Lett. 37, 787.
- [32] Matsuda, M.. J. Non. Cryst. Solids 59 & 60 (1983) 767.
- [33] Matsuda, M. nad Tanaka, K.. J. Appl. Phys. 60 (1986) 2351.
- [34] Zallen, R. (1983). "The Physics of Amorphous Solids". Wiley, New York.

- [35] Polk, D.E. (1971). *J. Non. Cryst. Solids* 5, 365.
- [36] Hishikawa, Y., Tsuge, S., Nakamura, N., Tsuda, S., Nakano, S., Onishi, M. and Kuwano, Y. (1990). *Mat. Res. Soc. Spring Meeting, San Francisco*, p. 1-6.
- [37] Brodsky, M.H., Cardona, M., Cuomo, J.J. (1977). Infrared and Raman Spectra of the silicon hydrogen bonds in a-Si prepared by glow discharge and sputtering. *Phys. Rev.*, vol. B16, 8, p. 3556-3571.
- [38] Connel, G.A.N., Pamlink, J.R. (1976). Use of hydrogenation in structural and electronic studies of gap states in amorphous germanium. *Phys. Rev. B*, vol. 13, 2, 787-804.
- [39] Fang, C.J., Gruntz, K.J., Ley, L., Cardona, M., Demond, F.J., Müller, G., Kalbitzer, S. (1980). The hydrogen content of a-Ge:H and a-Si:H as determined by IR spectroscopy, gas evolution and nuclear reaction technique. *J. Non-Cryst. Sol.*], vols. 35/36, 255-260.
- [40] Tsai, C.C., Knights, J.C., Lujan, R.A., Wacker, B., Stafford, B.L. and Thompson, M.J. (1983). *J. Non. Cryst. Sol.* 59 e 60, 731-734.
- [41] Phillips, J.C. (1979). *J. Non. Cryst. Solids* 34, 153.
- [42] Moss, S.C. and Graczyk, J.F. (1970). *Proc. Int. Conf. Phys. Semicond.*, 10th (1970) p.658.
- [43] Cohen, M.H., Fritzsche, H. and Ovshinsky, S.R. (1969). *Phys. Rev.* 22, 1065.
- [44] Mott, N.F. and Davis, E.A. (1968). *Phil. Mag.* 17, 1269.
- [45] Adler, D. (1978). *Phys. Rev. Lett.* 41, 1755.
- [46] Spear, W.E. (1977). *Advances in Physics* 26, 811.
- [47] Magarino, J., Kaplan, D., Friedrich, A. and Deneuveville, A. (1982). *Phil. Mag.* B45, 285.
- [48] Adler, D. (1984). In "Semiconductors and Semimetals" (J.I. Pankove, ed.), vol.21, Part A, Chapter 14. Academic Press, New York.
- [49] Pankove, J. (1971). "Optical Process in Semiconductors", p. 34. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- [50] Wooten, F. (1972). "Optical Properties of Solids". Academic Press, New York.
- [51] Tauc, J. (1980). *Mater Res. Bull.* 5, 721.

- [52] Papaconstantopoulos, D.A. and Economou, E.N. (1981). Phys. Rev. B24, 7233.
- [53] Cody, G.D., Tiedje, T., Abeles, B., Brooks, B. and Goldstein, Y. (1981). Phys. Rev. Lett. 47, 1480.
- [54] Mott, N.F. and Davis, E.A. (1979). "Electronic Process in Non Crystalline Materials". Clarendon Press, Oxford.
- [55] Mott, N.F. (1968). J. Non. Cryst. Solids 1, 1.
- [56] Mott, N.F., Pepper, M., Pollitt, M., Walles, R.H. and Adkins, C.J. (1975). Proc. R. Soc. A345, 169.
- [57] Tsu, D.V., Lucovsky, G., Mannini, M. (1986). Phys. Rev. B33, 7064.
- [58] Hudgens, S.J. and Johncock, A.G. (1985) MRS Spring Meeting (San Francisco).
- [59] Watanabe, T., Tanaka, M., Azuma, K., Nakatani, M., Sonobe, T. and Shimada, T. (1987). J. J. Appl. Phys. 26, 1215.
- [60] Klazes, R.H., van de Broek, M.H.L.M., Bezemer, J., Radelaar, S. (1982). Phil. Mag. B25, 377.
- [61] Cody, G.D., Brooks, B.G., Abeles, B. (1982). Solar Energy Mat. 4, 231.
- [62] Jackson, W.B., Kelso, S.M., Tsai, C.C., Allen, J.W., Radelaar, S. (1985). Phys. Rev. B31, 5187.
- [63] Street, R.A., Kakalios, J., Tsai, C.C. e Hayes, T.M. (1987). Phys. Rev. B35, 1316.
- [64] Maley, N. and Szafranek, I., in Amorphous Silicon Technology, ed. por P. C. Taylor, M. J. Thompson, P. G. LeComber, Y. Hamakawa, and A. Madan, MRS Symp. Proc., 192, p. 663 (Pittsburgh, 1990).
- [65] N. Maley (não publicado).
- [66] Lanford, W.A., (1990), Solar Cells 2, 351.
- [67] Langford, A.A., Fleet, M.L., Nelson, B.P., Lanford, W.A., Maley, N.. (1992), Phys. Rev. B45, N° 23, 13367.