



UNIVERSITAT DE BARCELONA
Departament de Física Aplicada i Electrònica
Laboratori de Física de Capes Fines
Av. Diagonal, 647
08028-Barcelona

**ESTRUCTURES MULTICAPA
BASEDES EN EL SILICI AMORF
I ELS SEUS ALIATGES AMB CARBONI**

Joan Bertomeu i Balagueró

Programa de Doctorat: Física i Tecnologia de Materials (bienni 1988-1990)
Tutor: Dr. Josep Lluís Morenza i Gil
Director de la Tesi: Dr. Jordi Andreu i Batallé

Memòria presentada per optar al títol
de Doctor en Ciències Físiques

Barcelona, Febrer de 1993

*A Marta i
als meus pares*

El treball presentat en aquesta memòria ha estat realitzat en el Laboratori de Física de Capes Fines del Departament de Física Aplicada i Electrònica de la Universitat de Barcelona i va iniciar-se el Setembre de 1988 en el marc de la línia de recerca que, sobre el silici amorf, ja venia realitzant-se en el Laboratori.

La seva realització ha estat possible mercès als diversos projectes que sobre el tema s'han desenvolupat en el Laboratori en els darrers anys, i han permès la creació d'una infraestructura adient, i en concret al projecte PB89-0236 finançat per la DGICYT del Ministerio de Educación y Ciencia, i a un Ajut a Projectes de Recerca d'Investigadors Joves (AR-89) de la Comissió Interdepartamental de Recerca i Innovació Tecnològica (CIRIT) de la Generalitat de Catalunya.

Agraïments

Una de les parts més difícils d'escriure en un treball com aquest, és la que fa referència als agraïments. La seva dificultat rau en fer una revisió d'un període de temps prou llarg, reconeixent-hi la mà de tantes persones que han passat per la meua vida en aquests anys, i sense oblidar ningú. Són tants els companys a qui dec molt i que han fet possible que aquest treball sigui avui a les vostres mans, que fa por oblidar el nom d'algú sobre el paper imprès. Ben segur, però, que el seu em restarà sempre ben present, i va per endavant el meu agraïment a tots ells. En particular, dono gràcies:

- Al Dr. Josep Lluís Morenza i Gil, Director del Laboratori, Director actual del Departament i Tutor del meu programa de Doctorat, per l'oportunitat d'iniciar aquest treball que m'oferí fa ja més de quatre anys, pel seu suport constant i per la confiança que ha dipositat en mi.
- Al Dr. Jordi Andreu i Batallé, Director d'aquesta Tesi, pel seu engrescador entusiasme per la feina, per tots els seus interessants suggeriments i per tota l'ajuda que d'ell he rebut durant aquests anys.
- Al Dr. Josep Maria Codina i Vidal, qui ha estat Director del Departament durant la primera etapa de la realització d'aquest treball, pel seu tracte sempre personalitzat, cordial i afable.
- Al Dr. Joan Esteve i Pujol, per la seva ajuda en les petites però nombroses dificultats experimentals, a les que sempre sap trobar alguna solució.
- Al Dr. Juan Carlos Delgado Nieto, pels seus interessants suggeriments sobre la fotoconductivitat persistent i la seva col·laboració en l'interpretació dels resultats de mesures elèctriques.
- Al Dr. Josep Lluís Andújar i Bella, qui em va ensenyar per primer cop com dipositar una capa de a-Si:H, per la seva inestimable ajuda en el coneixement del sistema experimental de dipòsit.
- Als Drs. Cèsar Ferrater i Arturo Lousa, qui em van introduir en la caracterització d'estructures multicapa amb difracció de raigs X, per la seva ajuda i el seu interès en el meu treball.
- Al Dr. Adolf Canillas i Biosca, pel seus valuosos comentaris sobre la teoria del medi efectiu i la seva aplicació a l'òptica de multicapes.
- A José Miguel Asensi, company de feina i amic, per totes les hores compartides en la posta a punt del reactor i pels seus comentaris sempre oportuns.

- A Kim Puigdollers, també company de feina i amic, per la seva inestimable col·laboració en les petites reparacions necessàries per al manteniment del reactor, i per les mesures de propietats elèctriques.
 - Al Dr. Fernando Maass Artigas, per la seva amistad i la seva ajuda en la caracterització amb espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier.
 - A la Dra. Julia Serra Rodríguez, qui em va iniciar en l'espectroscòpia de deflexió fototèrmica, per tot el temps dedicat a la posta a punt de l'espectroscopi i la seva ajuda en el coneixement d'aquesta tècnica.
 - A Francisco López, del Servei de SIMS, per la seva eficàcia en la caracterització de les multicapes amb espectrometria de masses d'ions secundaris.
 - A Josep Maria Herrero, per la seva ajuda amb les fotografies de microscòpia electrònica.
 - Al Laboratori d'Òptica del Departament de Física Aplicada i Electrònica, per la seva col·laboració en el tractament digital de les imatges de microscòpia.
 - A tots els altres professors, companys de doctorat i personal del Departament de Física Aplicada i Electrònica pel bon clima de treball que han contribuït a crear, i que han fet que aquests darrers anys siguin una etapa de la meva vida difícil d'oblidar.
 - A tot el personal dels Serveis Científico-Tècnics per la seva competència i tracte agradable.
- En especial a:
- Xavier Alcobé pel seu interès i ajut en les mesures de raigs X.
 - Núria Ferrer i Joan Gámez per la seva col·laboració amb les mesures de FTIR.
 - Joaquim Portillo i Jordi Gual per la seva col·laboració i interès en les observacions amb TEM i el seu ajut en la mesura i interpretació dels resultats de XPS.
 - Joan Mendoza i Jordi Blàvia per la seva ajuda amb les observacions de TEM.
 - Daniel Binagui i Manel Quevedo de la Unitat Tecnològica Mecànica pel magnífic treball realitzat amb la construcció del portasubstrats giratori del reactor.
 - Tot el personal del servei d'ultramicrotomia per la seva eficiència en la preparació de mostres per a l'observació amb TEM.

Pròleg

El present treball versa sobre l'obtenció i caracterització de multicapes de silici amorf hidrogenat i els seus aliatges amb carboni i s'emmarca en l'estudi més ampli que, sobre els semiconductors amorfs i els dispositius que amb ells es poden obtenir, ve realitzant-se en el nostre Laboratori des de fa un bon grapat d'anys, concretament des de 1983.

L'objectiu d'aquest treball era obrir una nova línia de recerca en el Laboratori dins del mateix àmbit, que, per altra banda era una continuació natural de molts dels temes que s'han desenvolupat i es continuen estudiant en el nostre Laboratori en el camp del silici amorf hidrogenat.

De les moltes combinacions possibles de semiconductors amorfs per a l'obtenció d'estructures multicapa, s'han seleccionat el silici amorf hidrogenat i els seus aliatges amb carboni. El primer s'ha escollit pel bon coneixement assolit en el Laboratori sobre la tecnologia i les característiques d'aquest material, i el segon per ser un material d'interessants aplicacions en el camp fotovoltaic, un dels altres temes d'interés actual en el Laboratori.

No es pretenia el realitzar un estudi exhaustiu de tipus tecnològic sobre les multicapes de silici amorf hidrogenat, sinó més aviat una visió global de diversos aspectes de la tecnologia i de les propietats d'aquests nous i interessants materials, abastant des dels aspectes estructurals fins les propietats òptiques i elèctriques i les seves possibles aplicacions.

Potser l'ambició del treball en quant a amplitud dels temes abastats fa que no hi hagi l'aprofundiment desitjat en alguns aspectes, però, per l'altra banda, la diversitat de problemes afrontats permet una bona aproximació a aquests nous materials i obtenir una perspectiva global de les seves propietats, facilitant així el futur aprofundiment en moltes qüestions que encara avui resten obertes per a tota la comunitat científica que hi treballa.

La memòria està estructurada en sis capítols i les conclusions finals a que s'ha arribat. El primer capítol és una introducció al tema tant pel que fa al material com pel que fa a les estructures multicapa en general. El segon capítol presenta una revisió de les tècniques de dipòsit emprades fins al moment per al dipòsit d'estructures multicapa basades en semiconductors amorfs i descriu la tecnologia de dipòsit emprada en aquest treball. El tercer capítol està dedicat a l'estudi de l'estructura i la composició de les multicapes obtingudes. Els capítols quart i cinquè són una aproximació a les propietats òptiques i elèctriques de les estructures multicapa realitzades, camps on encara existeixen moltes controvèrsies sobre

l'origen d'alguns dels interessants comportaments d'aquests materials. Finalment, al capítol sisè es fa una revisió de les aplicacions reportades per a aquests materials i s'exposen alguns resultats sobre els primers intents realitzats en el nostre Laboratori d'aplicar les multicapes a dispositius.

Índex

<i>Agraïments</i>	vii
<i>Pròleg</i>	ix
<i>Índex</i>	xi
I. Introducció	1
1.1. Silici amorf hidrogenat i els seus aliatges	3
1.2. Estructures modulades en composició: Multicapes i superxarxes	7
1.3. Superxarxes de semiconductors cristal·lins	9
1.4. Multicapes de semiconductors amorfs	13
1.4.1. Modulades per composició	14
1.4.2. Modulades per dopatge	19
1.5. Referències	21
II. Dipòsit de multicapes de semiconductors amorfs	25
II.1. Tècniques de dipòsit de multicapes basades en el α-Si:H	27
II.1.1. Tècniques d'evaporació reactiva	27
II.1.2. Tècniques de polvorització catòdica	28
II.1.3. Tècniques de dipòsit químic en fase vapor	28
II.1.3.1. Dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma (PACVD)	29
II.1.3.2. Dipòsit químic en fase vapor assistit per llum (Photo-CVD)	32
II.1.3.3. Dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma polsat i per llum (PPPCVD)	33
II.2. Sistema experimental de dipòsit	36
II.2.1. Sistema d'alt buit	36
II.2.2. Gestió de gasos	37
II.2.3. Font de radiofreqüència	39
II.2.4. Cambra de reacció	39
II.2.5. Control automatitzat del sistema	43
II.3. Condicions de treball	45
II.3.1. Preparació dels substrats	45
II.3.2. Procés de dipòsit	47
II.3.3. Algunes consideracions tecnològiques	49
II.3.4. Multicapes realitzades	55
II.4. Referències	59

III.	Estructura de les multicapes	61
III.1.	Introducció	63
III.2.	Caracteritzacions composicionals i estructurals	64
III.2.1	Mesura de gruixos	64
III.2.2.	Espectroscòpia de fotoelectrons induïts per raigs X (XPS)	72
III.2.2.1.	Principi de la tècnica	72
III.2.2.2.	Experimental	75
III.2.2.3.	Determinació de la composició dels aliatges	76
III.2.3.	Espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier (FTIR)	81
III.2.3.1.	Principi de la tècnica	81
III.2.3.2.	Sistema experimental	83
III.2.3.3.	Resultats	84
III.2.4.	Espectrometria de masses d'ions secundaris (SIMS)	98
III.2.4.1.	Principi de la tècnica	98
III.2.4.2.	Experimental	101
III.2.4.3.	Resultats experimentals	102
III.2.5.	Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)	109
III.2.5.1.	Experimental	109
III.2.5.2.	Resultats experimentals	110
III.2.6.	Reflectometria de raigs X (XRR)	123
III.2.6.1.	Principi de la tècnica	123
III.2.6.2.	Sistema experimental	125
III.2.6.3.	Resultats experimentals	127
III.3.	Discussió dels resultats	139
III.4.	Referències	143
IV.	Propietats òptiques de les multicapes	145
IV.1.	Introducció	147
IV.1.1.	Característiques òptiques dels semiconductors amorfs	148
IV.1.2.	Simulació dels espectres òptics	150
IV.2.	Mesures amb espectroscòpia de transmissió òptica (OTS)	154
IV.2.1.	Sistema experimental	154
IV.2.2.	Resultats experimentals	155
IV.3.	Mesures amb espectroscòpia de deflexió fototèrmica (PDS)	164
IV.3.1.	Principis de la tècnica	164
IV.3.2.	Sistema experimental	166

IV.3.3.	<i>Resultats experimentals</i>	171
IV.3.3.1.	<i>Mesura del front d'Urbach</i>	174
IV.3.3.2.	<i>Mesura de la densitat d'estats a la banda prohibida</i>	180
a)	<i>Obtenció de la densitat d'estats en la superfície i en volum</i>	183
b)	<i>Obtenció de la densitat d'estats en les interfícies</i>	185
IV.3.4.	<i>Discussió de les mesures de PDS a partir de simulacions</i>	194
IV.4.	<i>Referències</i>	201
V.	<i>Propietats elèctriques de les multicapes</i>	203
V.1.	<i>Introducció</i>	205
V.2.	<i>Sistema experimental de mesures elèctriques</i>	214
V.3.	<i>Conducció longitudinal</i>	217
V.3.1.	<i>Conductivitat i fotoconductivitat en funció de la temperatura</i>	217
V.3.1.1.	<i>Resultats experimentals</i>	217
V.3.1.2.	<i>Energia d'activació i Regla de Meyer-Neldel</i>	226
V.3.1.3.	<i>Discussió dels resultats</i>	233
V.3.2.	<i>Fotoconductivitat persistent</i>	240
V.4.	<i>Conducció transversal</i>	247
V.5.	<i>Referències</i>	254
VI.	<i>Aplicacions de les multicapes</i>	257
VI.1.	<i>Introducció</i>	259
VI.2.	<i>Aplicació a finestres de cèl·lules solars</i>	266
VI.3.	<i>Aplicació a dispositius d'allau</i>	270
VI.4.	<i>Referències</i>	275
	<i>Conclusions</i>	277

Capítol I:
INTRODUCCIÓ

I.1. SILICI AMORF HIDROGENAT I ELS SEUS ALIATGES

Des del punt de vista estructural, els semiconductors amorfs es diferencien dels cristal·lins en l'absència d'ordre de llarg abast en la xarxa que formen els àtoms que els constitueixen. Malgrat aquesta pèrdua d'ordre estructural, a escala atòmica, continuen mantenint un ordre a curt abast que permet minimitzar l'energia total del sistema, ja que les distorsions dels angles dels enllaços o la variació de les distàncies entre primers veïns resultaria molt costosa energèticament.

Aquest ordre a curt abast serà el responsable de l'existència de propietats semiconductoras en aquests materials desordenats.

Mentre que en els semiconductors cristal·lins la densitat d'estats es caracteritza per l'existència d'una banda de valència plena i una banda de conducció buida, separades per una banda prohibida o gap (figura I.1.a), en els semiconductors amorfs, aquest concepte de banda prohibida perd el seu sentit per l'existència d'estats deguts a l'estructura amorfa.

Per una banda, degut al desordre, apareixen una sèrie d'estats localitzats anomenats cues de les bandes de valència i de conducció amb mobilitats per als portadors que els ocupen molt més petites que les dels portadors dels estats estesos de les bandes (figura I.1.b). Això farà que malgrat no poder parlar d'un gap òptic com en el cas dels semiconductors cristal·lins es pugui parlar d'un gap de mobilitat.

Afegit a això, tenim que la tendència a mantenir l'ordre a curt abast, sense mantenir el de llarg abast, acaba produint trencaments de la coordinació dels àtoms, creant defectes deguts a enllaços no saturats. Aquests defectes estaran localitzats energèticament en el que hauria de ser la banda prohibida (figura I.1.b).

El silici amorf ha estat un dels materials més estudiats durant les dues darreres dècades. La facilitat de dipositar-lo amb tècniques de capes fines, front a les dificultats i el cost de creixement de monocristalls de silici, va fer que s'intentés aconseguir un material amorf que presentés propietats semiconductoras no gaire diferents del cristal·lí. Hom sabia que moltes propietats havien de canviar, principalment les que requerien un ordre de llarg abast. Però el possible empitjorament de les propietats semiconductoras podria ser compensat amb la possibilitat de dipositar sobre grans superfícies i sobre superfícies flexibles i amb un cost inferior del procés.

Malgrat tots els esforços, no hi va haver èxit, ja que no s'aconseguia dopar el

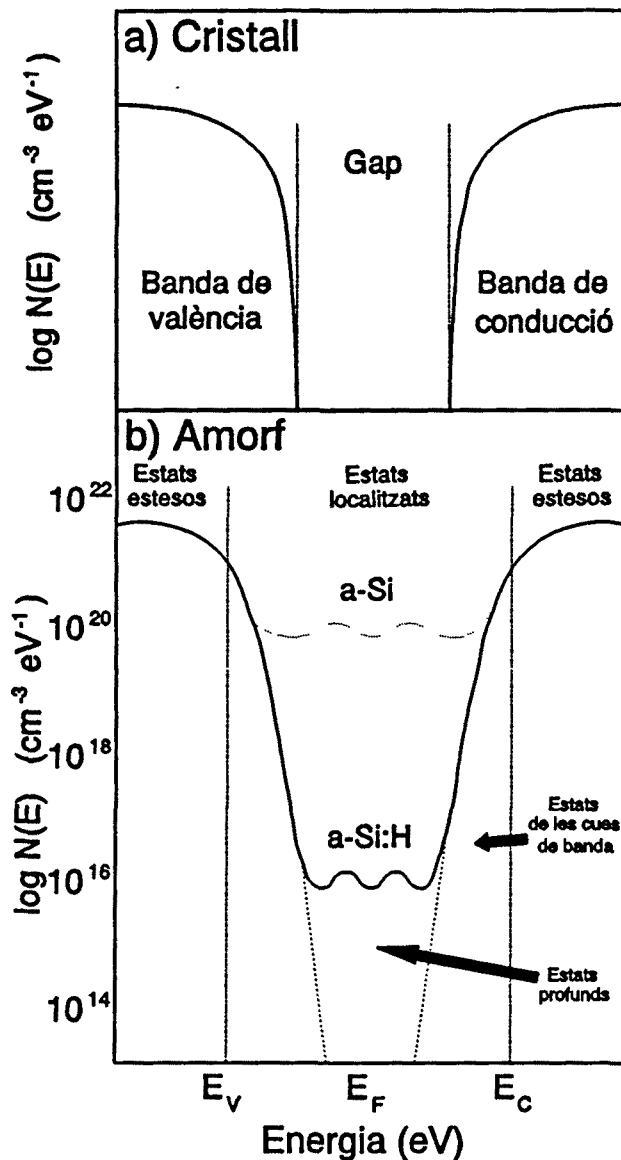


Figura I.1. Esquema de la densitat d'estats en un material semiconductor. a) En el silici cristal·lí. b) En el silici amorf hidrogenat i sense hidrogenar.

material, fins l'any 1969 en que Chittick, Alexander i Sterling [Chittick *et al.* 1969] van dipositar silici amorf mitjançant una descàrrega luminescent amb silà i van demostrar la possibilitat de dopar efectivament el material. Aquest nou material presentava una sèrie de noves propietats respecte el silici amorf obtingut amb altres tècniques, que van ser atribuïdes a la presència d'hidrogen.

Pel fet de ser un material amorf, la seva xarxa presenta distorsions que impedeixen que tots els àtoms de silici satisfacin la seva coordinació 4, amb la qual cosa sempre queden uns enllaços no saturats (*dangling bonds*) que seran molt perjudicials per a les propietats

electròniques del material. La introducció d'hidrogen en la xarxa del a-Si té un paper doble: per una banda forma un material nou amb composició diferent, i per l'altra s'encarrega de saturar aquests enllaços, que d'altra manera actuarien com centres de recombinació dels portadors. Els enllaços no saturats creen una sèrie d'estats localitzats en mig del gap i, per tant, és normal que el material sense hidrogenar sigui insensible al dopatge, ja que la densitat d'estats en el gap és del mateix ordre que la que podrien induir els dopants.

El silici amorf presenta un gap, en el sentit esmentat abans per als semiconductors amorfs, de l'ordre de 1.7 eV, encara que depèn molt de les condicions de dipòsit, i pot ser variat fent aliatges.

Pel que fa a les propietats elèctriques el a-Si:H presenta una conductivitat activada tèrmicament [Mott i Davis 1979]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{act}/kT) \quad (I.1)$$

deguda a la conducció pels estats estesos. A temperatures properes a l'ambient, el comportament continua essent del mateix tipus, encara que el mecanisme de la conducció sol ser atribuït als estats localitzats de les cues de les bandes, però a baixes temperatures deixa de complir-se aquesta dependència, puix el mecanisme més important de transport passa a ser la conductivitat per *hopping* de rang variable entre els estats localitzats, obtenint la següent llei [Mott i Davis 1979]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-B/T^{1/4}) \quad (I.2)$$

Sota il·luminació, la conductivitat del a-Si:H pot augmentar fins 4 o 5 ordres de magnitud. El tractament de la fotoconductivitat és molt complex per implicar els estats del gap en la recombinació, però aquesta dificultat augmenta degut a un efecte metastable, l'efecte Staebler-Wronski [Staebler i Wronski 1977], que consisteix en que l'energia alliberada per la recombinació d'un parell electró-forat pot moure un àtom del material, donant lloc a nous estats en el gap (aquest efecte és reversible fent un recuit a uns 180°C).

A més dels avantatges tecnològics ja esmentats que presenta el a-Si:H respecte el silici cristal·lí, cal dir que les propietats del a-Si:H poden ser variades de forma pràcticament contínua i sense gaires dificultats no només amb el dopatge (normalment amb fósfor o amb bor), sinó també amb aliatges amb altres elements. Els aliatges basats en el a-Si:H més comuns són el a-SiN_x:H, el a-Si_{1-x}Ge_x:H, el a-Si_{1-x}C_x:H i el a-SiO_x:H, obrint un ventall molt

ample de possibilitats en quant a propietats òptiques i elèctriques segons les composicions dels aliatges, permetent passar d'un material semiconductor fins a un aïllant, o d'un material d'un gap d'1 eV fins a 5 eV.

Les primeres aplicacions del a-Si:H van anar encaminades cap a la conversió fotovoltaica aconseguint l'any 1977 un rendiment d'un 5.5% [Carlson *et al.* 1977]. Posteriorment aquest rendiment va incrementar-se afegint finestres de a-Si_{1-x}C_x:H [Tawada *et al.* 1982] i superposant cèl·lules [Nakamura *et al.* 1982], arribant a rendiments d'un 12%.

Durant els darrers anys han aparegut al mercat diversos productes basats en el silici amorf i la recerca en el camp ha anat derivant cada cop més cap a aplicacions concretes i cap a millores en la tecnologia que permetin abaratir el cost de producció del material.

Entre els productes disponibles comercialment es troben alguns basats en cèl·lules fotovoltaïques (calculadores, rellotges, bateries, carregadors ...), sensors de color, sensors de llum, sensors d'imatge, pantalles de televisió antireflectants i antistàtiques, productes basats en transistors d'efecte de camp en capa fina (matrius de transistors per al direccionament dels *pixels* de pantalles de TV i d'ordinador basades en cristall líquid, circuits lògics ...) [LeComber 1987].

Actualment ja hi ha altres aplicacions comercialitzades com tambors de fotocopiadora i impressores làser, i es preveu que molt aviat en poden sortir altres en camps com memòries, enregistrament òptic, LEDs, detectors de partícules, sensors d'ambient i molts altres

I.2. ESTRUCTURES MODULADES EN COMPOSICIÓ: MULTICAPES I SUPERXARXES

Una estructura modulada en composició és un material sòlid sintetitzat artificialment que presenta una estructura d'apilament successiu de diferents materials en una seqüència determinada que es va repetint. Aquestes estructures poden tenir la geometria d'una capa fina, encara que, en general, això no és necessari. Les estructures modulades en composició presentaran una periodicitat en la seva composició que serà superior a la periodicitat pròpia de la xarxa (en el cas de materials cristal·lins), o, més en general, superior a les distàncies interatòmiques dels materials que la componen.

Quan aquestes estructures sintètiques modulades en composició presenten la geometria de capa fina, es parlarà d'estructures multicapa, de sistemes multicapa o, simplement, de multicapes.

Hi ha diferents conceptes que ens permetran caracteritzar aquestes estructures multicapa. Un d'aquests conceptes és l'ordre químic. Aquest consisteix en la distribució de l'abundància química dels elements atòmics que constitueixen la multicapa en la direcció perpendicular a l'estructura, donant idea de com són les interfícies entre materials, de la interdifusió entre els dos materials i de com es conserva l'estequiometria dins de cada material en la multicapa respecte de l'estequiometria que presenta en forma aïllada. Un altre concepte bàsic per a definir les estructures multicapa és la coherència. Aquesta és la mesura de la reproduïbilitat dels gruixos de les capes elementals al llarg de la multicapa. Finalment caldrà parlar del concepte d'ordre estructural, que fa referència al grau de cristal·linitat que presenten els materials que formen l'estructura i com es propaga aquest en canviar de material dintre de la multicapa.

En el cas en que els materials que componen la multicapa presenten una estructura cristal·lina molt ordenada, i aquest ordre estructural es va propagant al llarg de tota la multicapa, amb una adaptació perfecta dels paràmetres de xarxa dels diferents materials (encara que siguin direccions cristal·logràfiques diferents per a cada material), es parlarà de superxarxes. En aquest cas, el gruix de cadascuna de les capes elementals podrà arribar a ser exactament un múltiple enter de les distàncies entre plans cristal·logràfics dels materials que les componen, parlant llavors de commensurabilitat de l'estructura.

Una exposició excel·lent dels conceptes anteriors amb nombroses referències és la de McWhan [McWhan 1985].

Les multicapes són un tema de recerca força actual, que té els seus inicis als anys 30 [DuMond i Youtz 1935, 1940], i que actualment abasta camps tant diversos com són l'òptica de raigs X, l'òptica de neutrons, els recobriments òptics interferencials, la física de superconductors, l'enregistrament magnètic i la física de dispositius semiconductors.

Els progressos realitzats en tots aquests camps han anat aparellats amb els progressos en la tecnologia de dipòsit en capa fina, així com tots els avenços en la física de superfícies que s'han produït en les dues darreres dècades. L'interès d'aquests nous materials no radica només en les seves aplicacions, sinó que molt sovint han estat emprats com a eina per estudiar la difusió entre materials, efectes quàntics de confinament, de conducció túnel i per comprovar molts principis de la física de l'estat sòlid.

Existeixen excel·lents reculls per fer-se una idea de les diferents vessants d'aquest camp de recerca, tant a nivell tecnològic com a nivell de física i d'aplicacions [Chang i Giessen 1985; Dhez i Weisbuch 1988].

I.3. SUPERXARXES DE SEMICONDUCTORS CRISTAL·LINS

Les superxarxes de semiconductors cristal·lins han estat un dels terrenys de la física de materials en què la teoria ha precedit a la tecnologia. L'any 1970 va aparèixer el primer treball teòric l'àmbit de les superxarxes semiconductoras [Esaki i Tsu 1970].

En aquest primer treball, L. Esaki i R. Tsu, consideraven a nivell teòric un potencial periòdic unidimensional constituït per semiconductors monocristal·lins, i intentaven fer, a partir d'una anàlisi senzilla, una sèrie de prediccions sobre els fenòmens nous que podrien produir-se en el transport elèctric a través d'aquestes estructures. Al mateix article, proposaven dues maneres d'aconseguir aquest tipus d'estructures: Per una banda, variant periòdicament les impureses donadores o acceptadores en un semiconductor, i, per l'altra, variant periòdicament la composició d'un aliatge durant el creixement del cristall semiconductor. Com a possibles materials candidats es proposaven el silici, el germani, aliatges Si-Ge, semiconductors III-V i els seus aliatges, o semiconductors II-VI i aliatges, tots ells prou ben coneguts en aquell moment.

Una de les prediccions més interessants que feien en aquest article era l'aparició d'una resistència diferencial negativa. Malgrat tot, i degut a problemes tecnològics en l'adaptació dels paràmetres de xarxa dels materials, els primers intents d'obtenir superxarxes van resultar infructuosos en quant al comportament elèctric previst. Així, el mateix any, els mateixos autors [Esaki *et al.* 1970], analitzaren una estructura GaAs/GaAs_{1-x}P_x [Blakeslee i Aliotta 1970] obtinguda amb dipòsit químic en fase vapor (CVD) on, malgrat l'evidència d'una estructura apilada, no s'observa cap comportament elèctric com el predit.

No va ser fins l'any 1972 [Esaki *et al.* 1972] que es van poder obtenir els primers resultats de resistències negatives en superxarxes GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs obtingudes per epitàxia de feixos moleculars (MBE). Va ser així com es va veure la importància de l'adaptació de les estructures cristal·lines dels dos materials emprats, per tal que la superxarxa presentés les propietats elèctriques esperades.

A partir d'aquest moment, el sistema GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs va començar a ser estudiat amb gran profunditat, tant el seu transport elèctric com les seves propietats òptiques. A més d'aquesta parella de materials se'n van anar proposant altres, que presentaven diferents valors de les bandes prohibides i amb diferents esquemes d'alineació de les seves bandes de valència i de conducció (figura I.2), definint així tres tipus de superxarxes. Un representant típic del

tipus I és l'estructura GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs, del tipus I' l'estructura In_{1-x}Ga_xAs/GaSb_{1-y}As_y, i finalment, el més característic del tipus II és el InAs/GaSb.

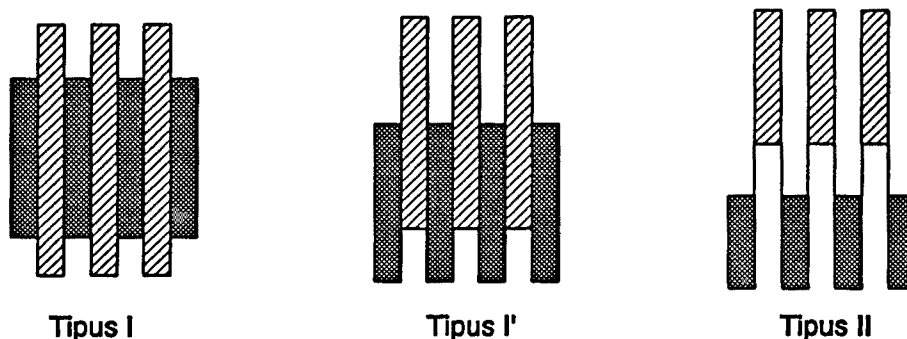


Figura I.2. Representació dels tres tipus de superxarxes de semiconductors cristal·lins segons l'esquema d'aliniació de les bandes de valència i conducció entre els dos materials.

Sorprenentment, moltes de les propietats que presenten aquestes estructures poden ser calculades, amb molt bona aproximació, suposant que tenim en contacte dues estructures de bandes corresponents als dos materials que formen la superxarxa per separat.

Així, a partir d'un model simple com el de Kronnig-Penney [Kronnig i Penney 1930], hom pot calcular el gap efectiu que presenta una superxarxa simplement com la diferència entre l'estat de més baixa energia de la banda de conducció i el de més alta energia de la banda de valència, obtenint resultats molt ajustats als experimentals. Aquests nous estats de la banda de conducció i de valència són els que surten de fer el càlcul d'un potencial periòdic amb una periodicitat més gran que la pròpia de la xarxa, que és la corresponent a la superxarxa. Això implica la creació d'unes mini-zones de Brillouin d'amplada $2\pi/d$ (on d és la periodicitat de la superxarxa).

Amb altres aproximacions més acurades [Schulman i McGill 1985] hom aconsegueix explicar altres propietats com la conductivitat ressonant, la conducció per efecte túnel, el comportament de l'absorció òptica a baixes temperatures, el comportament de la luminescència i altres propietats observades en aquestes estructures.

L'altre tipus de superxarxes proposades per Esaki i Tsu són les modulades per dopatge. En aquestes estructures, el material de partida és el mateix, però es varia el tipus d'impuresa en cada capa. D'aquesta manera, les posicions del nivell de Fermi en cada material són diferents i, en unir-los, es produiran dues modulacions idèntiques en la banda

de valència i en la de conducció (figura I.3.a).

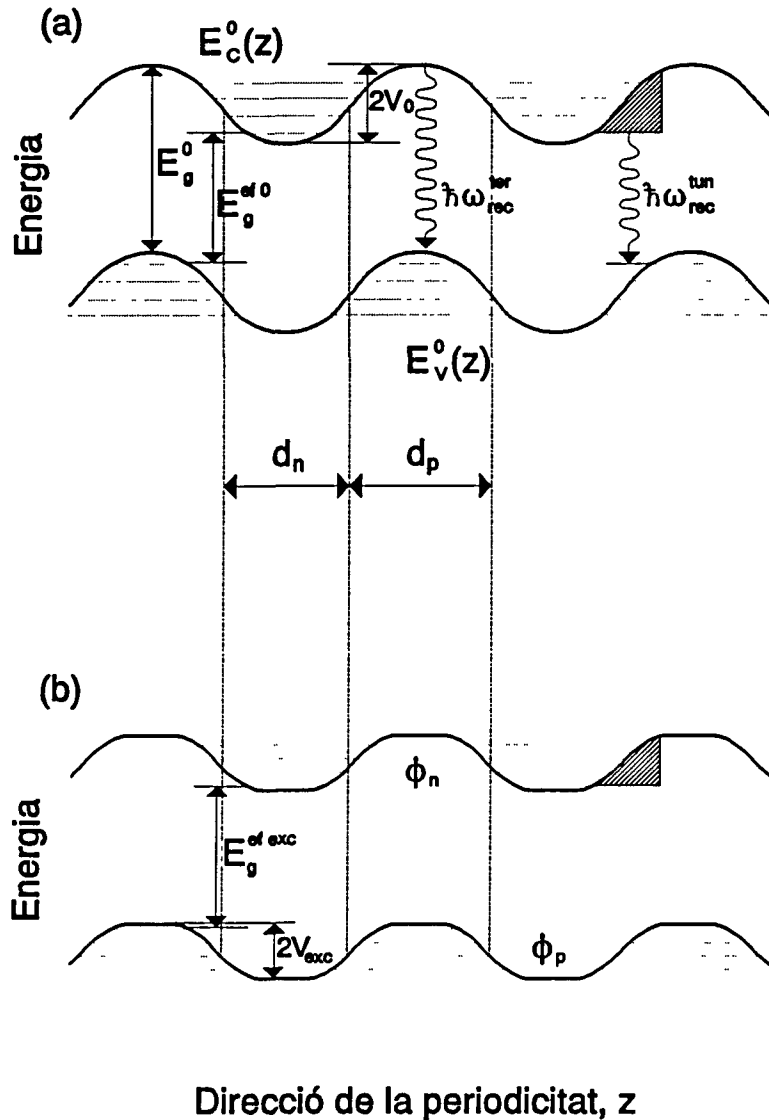


Figura I.3. Diagrama de bandes en l'espai real d'una superxarxa modulada per dopatge en l'estat fonamental (a) i en un estat excitat (b) [Döhler 1985].

Els primers intents d'aconseguir estructures d'aquest estil són els de Döhler [Döhler 1972], però no va ser fins l'any 1981 en que es va poder aconseguir un ple control de la incorporació de dopants a escala atòmica [Ploog *et al.* 1981]. L'estructura més estudiada ha estat la n-i-p-i basada en GaAs.

En el cas de les superxarxes modulades per dopatge, la característica més destacable és que el gap efectiu que presenta l'estructura és indirecte en l'espai real. S'aconsegueix la separació espacial d'electrons i forats, fent que els temps de recombinació puguin esdevenir

molt grans. Quan aquests temps són grans, fins i tot situacions allunyades de l'equilibri són metastables, fent que puguin existir concentracions variables d'electrons i forats, i que aquestes apantallin parcialment el potencial. Així s'aconsegueix que també en aquest cas l'amplada de la banda prohibida sigui variable (figura I.3.b). En aquest tipus de superxarxes hom pot seleccionar la concentració de portadors, l'amplada del gap i l'estructura de subbandes, controlant així les propietats que depenen de l'estructura electrònica.

Totes aquestes propietats de les superxarxes de semiconductors cristal·lins, tant modulades per composició com per dopatge, són fruit de l'estructura periòdica creada artificialment, bé a través d'efectes netament quàntics, bé a través del confinament dels portadors o bé a través de la separació espacial d'electrons i forats o dels portadors i els àtoms d'on provenen. Són propietats totalment noves respecte de les que presenten els materials per separat.

Els esforços esmerçats en el camp teòric, plantejant estructures noves i el seu comportament elèctric, òptic i magnètic, acompanyat del desenvolupament de les tècniques de creixement epitaxial (MBE i MOCVD), han fet que avui es pugui parlar de conceptes com l'enginyeria atòmica o els materials a la carta. Aquest creixent camp d'investigació ha donat fruits importants en la física de dispositius com làsers d'estat sòlid, transistors d'alta mobilitat (HEMT) o fotodiodes d'allau (APD). Molts d'aquests dispositius i les seves aplicacions són encara avui temes de gran actualitat científica, i han estat objecte de nombroses revisions [Ploog i Döhler 1983; Chang i Giessen 1985; Dhez i Weisbuch 1988; Smith i Mailhiot 1990; Jain *et al.* 1990].

I.4. MULTICAPES DE SEMICONDUCTORS AMORFS

A partir de 1983 s'obrí una nova línia de recerca en el camp del silici amorf: les multicapes basades en aquest semiconductor [Abeles i Tiedje 1983].

L'objectiu d'iniciar aquesta nova línia era tractar de reproduir algunes propietats interessants que s'havien trobat en estructures anàlogues per a materials cristal·lins [Ploog i Döhler 1983], i que, en principi, no depenien de l'ordre a curt abast, sinó que depenien exclusivament de la periodicitat associada als gruixos de les capes que componien la superxarxa. Si hom aconseguia reproduir aquestes propietats amb materials amorfs s'obrien moltes possibilitats cara a aplicacions de les multicapes, ja que presentaven diversos avantatges sobre els materials cristal·lins. Per una banda se simplificava molt el procés de dipòsit de la multicapa, ja que les tècniques de dipòsit emprades habitualment per a l'obtenció de semiconductors amorfs solen ser molt més baixes de cost. Per altra banda en el cas de materials amorfs no existeix cap dificultat d'adaptació dels paràmetres de malla dels dos materials, que és un dels problemes més greus en les superxarxes cristal·lines, ja que en els semiconductors amorfs hidrogenats l'hidrogen passiva els defectes estructurals que pugui crear la no adaptació dels paràmetres. Finalment, s'obria la possibilitat de fabricar dispositius de gran superfície que utilitzessin aquestes estructures, cosa que és actualment impossible en el cas de les superxarxes cristal·lines.

A més de tots aquests aspectes pràctics, el fet de tenir un material en que les interfícies són molt nombroses permet realitzar estudis bàsics de propietats d'aquestes interfícies, que d'altra forma resultarien impossibles. També hi ha perspectives de poder utilitzar aquestes estructures per a poder treure informació sobre els materials individuals que les componen.

Malgrat tractar-se d'estructures multicapa basades en materials amorfs, en la bibliografia està més estès el terme **superxarxa** que el terme **multicapa** per fer referència a aquests nous materials. Estrictament parlant, degut a l'absència d'ordre estructural en els materials que componen les multicapes de semiconductors amorfs, el terme **superxarxa** seria erroni, encara que s'accepta per a designar aquests materials fent referència, més que a la seva estructura, a les propietats que presenten quan els gruixos de les capes elementals són petits i reproduïxen algunes propietats de les superxarxes de semiconductors cristal·lins. Malgrat això, en el present treball s'ha optat per la denominació multicapa, puix ens sembla

més adient que el terme superxarxa, per a designar aquests materials.

Les multicapes basades en el a-Si:H presenten moltes propietats anàlogues a les d'aquest material, però n'hi ha d'altres d'específiques d'aquests nous materials degudes a l'estructura imposada artificialment. Dins de les multicapes basades en el a-Si:H se'n poden distingir dos tipus, anàlegs als que hem distingit en les superxarxes cristal·lines: les produïdes per una modulació en el dopatge (alternant capes dopades p amb capes dopades n, amb capes de material intrínsec, o totes les possibles combinacions d'aquestes), o les produïdes per una modulació de la composició (alternant capes de a-Si:H amb aliatges d'aquest).

I.4.1. Modulades per composició

Existeixen diferents estructures multicapa modulades en composició i basades en el a-Si:H ja reportades en la bibliografia. Aquestes estructures combinaran el a-Si:H amb algun dels seus aliatges (a-SiN_x:H, a-Si_{1-x}C_x:H, a-Si_{1-x}Ge_x:H o a-SiO_x:H) o amb altres semiconductors com el a-Ge:H. A la figura I.4 es mostren els diagrames de bandes esquemàtics de diferents heterounions entre aquests materials [Abeles 1989], amb els valors dels desplaçaments relatius entre les bandes de valència i les de conducció mesurats amb fotoemissió, que seran el que determinaran el comportament de les multicapes realitzades amb aquests materials.

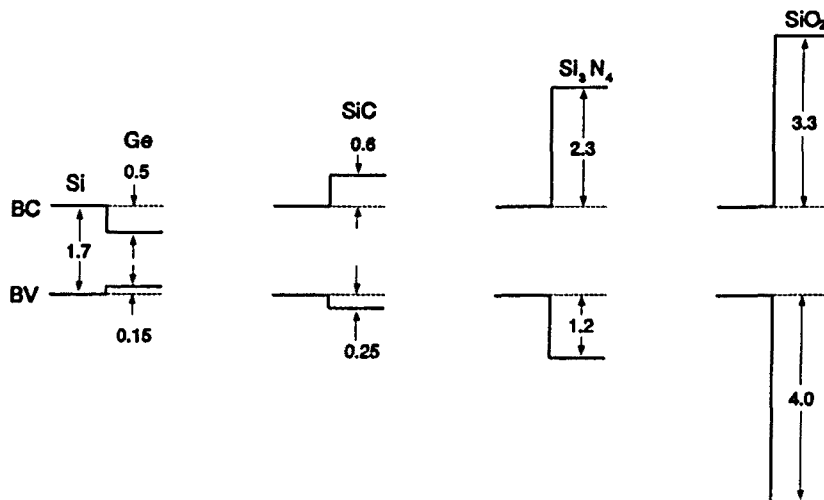


Figura I.4. Diagrama de bandes d'heterounions de a-Si:H amb a-Ge:H, a-SiC:H, a-Si₃N₄:H i a-SiO₂:H. Els valors del gap dels aliatges poden variar-se fàcilment canviant-ne la composició [Abeles 1989].

De totes les propietats esmentades per a les superxarxes cristal·lines modulades per composició, n'hi haurà algunes que poden sobreviure en el cas d'estructures semblants realitzades amb semiconductors amorfs, però n'hi haurà d'altres que poden desaparèixer pel desordre estructural dels materials. Així, hom podria esperar que les propietats que es deriven d'efectes quàntics dels tamanys de les capes elementals desapareguessin pel desordre, mentre que les propietats derivades d'efectes com la separació espacial dels portadors dels àtoms d'on provenen, o l'acumulació de portadors en les capes de material amb un gap més petit, puguin romandre en les multicapes amorfes.

En quan als efectes quàntics, hom podria fer l'aproximació més grollera del model de Kronnig-Penney, amb el material de gap més gran com a barrera i el de gap petit com a pou i els gruixos respectius de les capes, per a veure quin seria l'ordre de magnitud dels desplaçaments de les subbandes. El valor del gap efectiu vindrà donat per:

$$E_g^{ef} - E_{g,1} = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{\pi}{d_1} \right]^2 \left[\frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v} \right] \quad (I.3)$$

on $E_g^{ef} - E_{g,1}$ és el desplaçament del gap efectiu respecte del gap del material que actua com pou, d_1 és el gruix del pou i m_c i m_v són les masses efectives dels electrons i forats, respectivament. Aquest desplaçament, per tal de poder apreciar experimentalment algun tipus d'efecte quàntic, haurà de ser comparable o més gran que l'amplada del front d'absorció que presenti el material amorf. Aquesta amplada del front d'absorció és deguda al desordre estructural i presenta un comportament exponencial amb una constant de 50 meV. Per tant, de l'expressió I.3, hom ja veu que caldrà anar a valors molt petits de d_1 per a poder apreciar algun tipus d'efecte quàntic.

Malgrat aquesta dificultat, hi ha diversos articles en que es presenten resultats de corriments de l'absorció òptica cap al blau en anar cap a gruixos més petits del pou [Abeles i Tiedje 1983; Wronski *et al.* 1986a], encara que existeix una certa controvèrsia sobre si aquest efecte és realment quàntic, o simplement és un problema de formació d'un aliatge de gap superior per la pèrdua d'ordre químic en les interfícies. Independentment de quin sigui el mecanisme que produeix aquesta variació del gap, cal remarcar que hom pot obtenir valors del gap que van des del valor del material de gap més ample fins al de gap més estret només variant els gruixos de les capes. Si a aquest fet li afegim la facilitat de modular el gap dels

al·liatges modificant la composició, es podran obtenir materials amb un gap prefixat, tenint llibertat per a modificar altres paràmetres per tal d'optimitzar les propietats elèctriques.

Altres propietats observades en aquestes estructures que evidencien la presència d'efectes quàntics és la conductivitat per efecte túnel en estructures a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H [Yoshimoto *et al.* 1986] i a-Si:H/a-SiN_x:H [Hattori *et al.* 1987], la presència de resistència diferencial negativa [Pereyra *et al.* 1987] i salts en la senyal dels espectres de modulació fototèrmica en estructures a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H [Hattori *et al.* 1988] corresponents a les posicions de les subbandes d'energia.

En quant a altres propietats, basades en efectes no quàntics, en les multicapes de semiconductors amorfs modulades per composició, caldrà fer referència a una diferència important entre els semiconductors cristal·lins i els amorfs, i és que, en els darrers, existeix una densitat d'estats finita en el gap de mobilitat. La no existència d'aquests estats en els semiconductors cristal·lins farà que, tret d'alguns casos excepcionals com les superxarxes del tipus II (figura I.2), en absència de dopatge no hi hagi transferència de càrrega apreciable entre els dos materials, mentre que en les multicapes de semiconductors amorfs això sí serà possible. A la figura I.5 hi ha representada una estructura multicapa de semiconductors amorfs, amb les densitats d'estats per als dos materials. En el cas representat, per tal d'equilibrar els nivells de Fermi dels dos semiconductors hi haurà un cert nombre d'electrons que passaran del semiconductor 1 al 2. Aquesta quantitat d'electrons i la posició del nivell de Fermi podran ser calculades a temperatura zero a partir de la condició:

$$d_2 \int_{E_f}^{E_2} N_2(E) dE = d_1 \int_{E_1}^{E_f} N_1(E) dE \quad (I.4)$$

En aquesta expressió, es suposa que les capes són el suficientment primes com per que no hi hagi curvatura de les bandes per les càrregues espacials induïdes. A partir d'aquest resultat hom pot veure que la conductivitat en la direcció paral·lela a l'estructura pot ser molt més alta que la conductivitat dels seus components. En el cas representat a la figura I.5, la conductivitat estaria dominada pel semiconductor 2, amb un nivell de Fermi molt més proper a la banda de conducció que en el material sol. Aquest efecte és el que es coneix com dopatge per transferència de càrrega [Ibaraki i Fritzsche 1984; Tiedje i Abeles 1984; Wronski *et al.* 1986b]. A mesura que augmentin els gruixos de les capes, la transferència de

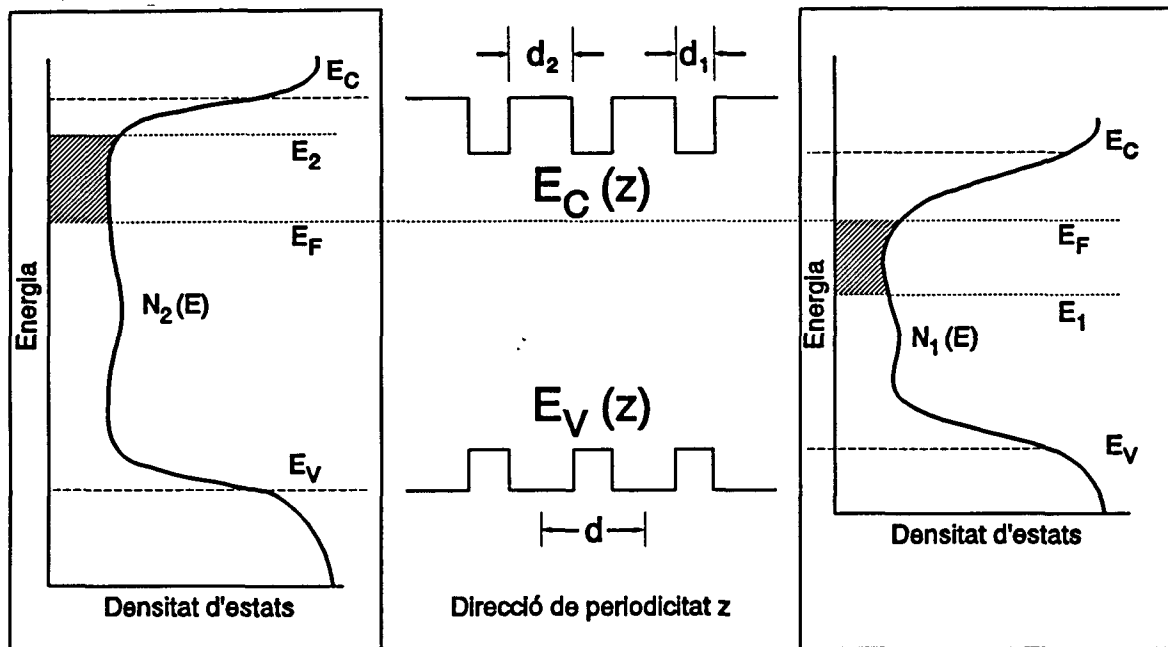


Figura I.5. Diagrama de bandes esquemàtic d'una multicapa de semiconductors amorfs modulada per composició (centre), y diagrames de les densitats d'estats aliniades dels dos materials que formen la multicapa.

càrrega per interfície pot ser més gran, fent que adquireixi importància la curvatura de les bandes pels camps que creï el buidament dels portadors. Per tenir una visió més real del problema caldria considerar també els possibles estats de les interfícies, que poden ser importants. Alguns resultats que tenen en compte aquest fet [Roxlo i Abeles 1986] demostren, a partir de mesures d'electroabsorció, l'existència d'una asimetria important entre les densitats de defectes de la interfície a-Si:H/a-SiN_x:H i a-SiN_x:H/a-Si:H.

Una de les propietats que evidencia aquests efectes de transferència de càrrega i de confinament de portadors és l'increment de la intensitat dels pics de fotoluminescència [Tiedje *et al.* 1985], demostrant la importància dels processos de recombinació radiatius respecte als materials en bloc. Aquesta propietat depèn molt de la qualitat de les interfícies, obtenint-se els valors més elevats per a multicapes obtingudes amb dipòsit químic en fase vapor assistit per llum [Tsuda *et al.* 1987].

Una altra propietat encara no molt ben entesa, però possiblement relacionada amb aquesta separació espacial dels portadors és la fotoconductivitat persistent (PPC) [Kakalios i Fritzsche 1984; Kakalios 1986; Fangqing *et al.* 1987]. Aquesta propietat, detectada

inicialment només en multicapes modulades per dopatge, però observada després, encara que en menor grau, en multicapes modulades per composició, consisteix en que, després d'il·luminar una mostra durant uns segons, en deixar d'il·luminar, el valor de la conductivitat a la fosca és uns dos ordres de magnitud superior al que tenia abans d'il·luminar, mantenint-se aquesta situació durant algunes hores abans no recuperi el valor inicial de la conductivitat.

Totes aquestes noves propietats de les multicapes de semiconductors amorfs modulades per composició, han fet que s'hagin intentat millorar els comportaments d'alguns dispositius, que ja utilitzaven el silici amorf o algun dels seus aliatges, substituint alguna de les capes del dispositiu per una estructura multicapa. Les aplicacions més estudiades en aquest terreny han estat les finestres de cèl·lules solars i els transistors d'efecte camp.

En quant a les finestres de cèl·lules solars, la idea que es persegueix és aconseguir un material de gap ample per a posar com a capa p d'un diode p-i-n, d'aquesta manera hi ha un millor aprofitament de la llum de l'espectre solar. Això ja s'havia fet amb un aliatge de silici-carboni [Tawada *et al.* 1982], però aquest material, malgrat presentar les propietats òptiques desitjades, presenta unes propietats de transport susceptibles de ser millorades. A més, el fet de dopar-lo augmenta molt la densitat de defectes, amb la qual cosa s'incrementa considerablement la recombinació. En veure la millora de les propietats elèctriques de les multicapes de silici i aliatges de silici-carboni (a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H) respecte l'aliatge va pensar-se en utilitzar aquestes estructures com a finestres. En aquesta línia ja hi ha diversos treballs [Ayra *et al.* 1986; Tsuda *et al.* 1987; Tarui *et al.* 1989], reportant rendiments al voltant d'un 11%.

També en el camp de la conversió fotovoltaica, presenten bones perspectives les multicapes a-Si:H/a-Si_{1-x}Ge_x:H, amb un gap modulable entre 1.1 i 1.7 eV, que resultarien útils per a l'aplicació a tandems de cèl·lules solars o per a detectors en l'infraroig proper.

Una altra aplicació de les multicapes amorfes, en aquest cas de a-Si:H/a-SiN_x:H, són els transistors d'efecte camp en capa fina (FET o TFT). Degut a la naturalesa bidimensional dels electrons del material utilitzat com a pou (el a-Si:H), la mobilitat millora molt respecte el material en volum, cosa que fa molt adients aquestes estructures per a ser utilitzades com a canal d'un FET [Tsukude *et al.* 1987].

Altres aplicacions ja reportades han estat els diodes emissors de llum (LED), on s'utilitza una estructura a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H com a zona intrínseca d'un dispositiu p⁺-i-n⁺, per tal d'incrementar l'eficiència quàntica dels processos de recombinació radiatius [Hirose i

Miyazaki 1989], o els fotodiodes d'allau (APD) [Jwo *et al.* 1988], on l'utilització d'una estructura multicapa permet seleccionar a voluntat la resposta per a una longitud d'ona determinada.

I.4.2. Modulades per dopatge

L'interès de les multicapes de semiconductors amorfs modulades per dopatge ha estat més com a eina d'estudi fonamental dels materials i de les interfícies que les formen que no com materials amb possibles aplicacions, tot i que moltes de les propietats que presenten poden resultar útils cara a algunes aplicacions concretes.

Aquestes estructures constitueixen un mitjà per obtenir la distribució de la densitat d'estats al gap de mobilitat. Malgrat que aquesta densitat d'estats canvia amb el dopatge i possiblement també per la mateixa estructura d'apilament, el fet de créixer de forma continuada una estructura periòdica modulada només pel dopatge sembla no produir estats addicionals a les interfícies [Hundhausen *et al.* 1987; Kakalios i Fritzsche 1984]. Llavors és possible deduir $N(E)$ a partir d'estudis sistemàtics d'estructures n-i-n-i, p-i-p-i o n-p-n-p amb diferents gruixos [Döhler 1985a, 1985b].

Pel que fa a les propietats d'aquestes estructures n'hi haurà moltes de comunes a les de les seves anàlogues cristal·lines, encara que es veuran afectades per l'estructura amorfa. Així, per exemple, l'existència d'una densitat d'estats finita en el gap de mobilitat farà que augmenti la recombinació via aquests estats. Aquest fet, junt amb la baixa mobilitat dels forats faran que siguin menys eficients els mecanismes de separació dels portadors. També els possibles processos que es derivaven de la consideració d'aquestes estructures com materials de gap indirecte en l'espai real (en el cas de les superxarxes cristal·lines) es veuran ara afectats de forma important.

En el cas de les multicapes modulades per dopatge encara subsistirà la possibilitat de modular el gap, encara que les dificultats seran més importants que en les superxarxes cristal·lines, existint uns gruixos òptims per a aconseguir-ho, ja que existeix la competència entre el confinament quàntic que crea les subbandes, més important per a gruixos petits, i la disminució del potencial efectiu ocasionada pel solapament de les zones de buidament que es produeixen en les unions.

Una de les propietats més interessants d'aquestes estructures és la existència d'un estat

metastable provocat per una il·luminació curta que dóna lloc a la fotoconductivitat persistent (PPC). Aquest nou fenomen, que, com ja s'ha esmentat, també apareix en menor grau en multicapes modulades per composició, té un origen molt controvertit, sense que existeixi encara avui un acord ple sobre els processos que el controlen.

I.5. REFERÈNCIES

- B. Abeles. *Superlattices and Microstructures* 5 (1989) 473.
- B. Abeles i T. Tiedje. *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 2003.
- R. Ayra, A. Catalano i J. O'Dowd. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 70 (1986) 511.
- A.E. Blakeslee i C.F. Aliotta. *IBM J. Res. Dev.* 14 (1970) 686.
- L.L. Chang i B.C. Giessen (eds.). "Synthetic Modulated Structures" (Academic, New York 1985).
- R.C. Chittick, J.H. Alexander i H.F. Sterling. *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 77.
- D.E. Carlson, C.R. Wronski, J.I. Pankove, P.J. Zanzucchi i D.L. Staebler. *RCA Review* 38 (1977) 211.
- P. Dhez i C. Weisbuch (eds.). "Physics, Fabrication, and Applications of Multilayered Structures", NATO ASI Series, Series B: Physics Vol. 182 (Plenum, New York 1988).
- G.H. Döhler. *Phys. Stat. Sol. B* 52 (1972) 533.
- G.H. Döhler. A: "Tetrahedrally-bonded amorphous semiconductors", Ed. D. Adler i H. Fritzsche (Plenum, New York 1985a), p. 415.
- G.H. Döhler. *J. Non-Cryst. Solids* 77&78 (1985b) 1041.
- D.W.M. DuMond i J.P. Youtz. *Phys. Rev.* 48 (1935) 703.
- D.W.M. DuMond i J.P. Youtz. *J. Appl. Phys.* 11 (1940) 357.
- L. Esaki i R. Tsu. *IBM J. Res. Dev.* 14 (1970) 61.
- L. Esaki, L.L. Chang i R. Tsu. *Proc. Int. Conf. Low Temp. Phys.*, 12th, Kyoto, Japan, (Keigaku, Tokyo 1970) p. 551.
- L. Esaki, L.L. Chang, W.E. Howard i V.L. Rideout. *Proc. Int. Conf. Phys. Semicond.*, 11th, Warsaw, Poland, (Polish Scientific Publishers, Warsaw 1972) p. 431.
- Z. Fangqing, X. Xixiang, C. Guanghua. *Phys. Stat. Sol. A* 99 (1987) 165.
- K. Hattori, T. Mori, H. Okamoto i Y. Hamakawa. *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 1259.
- K. Hattori, T. Mori, H. Okamoto i Y. Hamakawa. *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 825.
- M. Hirose i S. Miyazaki. *IEEE Trans. Electron Devices* 36 (1989) 2873.
- M. Hundhausen, P. Santos, L. Ley, F. Habraken, W. Beyer, R. Primig and G. Gorges. *J. Appl. Phys.* 61 (1987)
- N. Ibaraki i H. Fritzsche. *Phys. Rev. B* 30 (1984) 5791.

- S.C. Jain, J.R. Willis i R. Bullough. *Advances in Physics* **39** (1990) 127.
- S.C. Jwo, M.T. Wu, Y.K. Fang, Y.W. Chen, J.W. Hong i C.Y. Chang. *IEEE Trans. Electron Devices* **35** (1988) 1279.
- J. Kakalios i H. Fritzsche. *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1602.
- J. Kakalios. *Phil. Mag. B* **54** (1986) 199.
- R.L. Kronnig i W.J. Penney. *Proc. Roy. Soc. London A* **130** (1930) 499.
- P.G. LeComber. *J. Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 325.
- D.B. McWhan. A: "Synthetic Modulated Structures", Ed. L.L. Chang i B.C. Giessen, (Academic, New York 1985) p. 43.
- N.F. Mott i E.A. Davis. "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2nd ed., (Clarendon Press, Oxford 1979).
- G. Nakamura, K. Sato, i Y. Yukimoto. *Digest of 3rd PVSEC* (1982) p. 107.
- I. Pereyra, M.N.P. Carreño, R.K. Onmori, C.A. Sasaki, A.M. Andrade i F. Alvarez. *J. Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 871.
- K. Ploog, A. Fischer, H. Künzel. *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 400.
- K. Ploog i G.H. Döhler. *Advances in Physics* **32** (1983) 285.
- C.B. Roxlo i B. Abeles. *Phys. Rev. B* **34** (1986) 2522.
- J.N. Schulman i T.C. McGill. A: "Synthetic Modulated Structures", Ed. L.L. Chang i B.C. Giessen, (Academic, New York 1985) p. 77.
- D.L. Smith i C. Mailhot. *Rev. Mod. Phys.* **62** (1990) 173.
- D.L. Staebler i C.R. Wronski. *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 292.
- H. Tarui, T. Matsuyama, S. Okamoto, T. Takahama, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano, M. Ohnishi i Y. Kuwano. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 1769.
- Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto i Y. Hamakawa. *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 5273.
- T. Tiedje i B. Abeles. *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 179.
- T. Tiedje, B. Abeles i B.G. Brooks. *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 2545.
- S. Tsuda, H. Tarui, T. Matsuyama, T. Takahama, S. Nakayama, Y. Hishikawa, N. Nakamura, T. Fukatsu, M. Ohnishi, S. Nakano i Y. Kuwano. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 28.

- M. Tsukude, S. Hata, Y. Kohda, S. Miyazaki i M. Hirose. *J. Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 317.
- C.R. Wronski, T. Tiedje i B. Abeles. *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986a) 569.
- C.R. Wronski, T. Tiedje, P. Persans, B. Abeles i M. Hicks. *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986b) 1378.
- M. Yoshimoto, K. Du, T. Fuyuki i H. Matsunami. *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) L21.

Capítol II:
DIPÒSIT DE MULTICAPES
DE SEMICONDUCTORS AMORFS

II.1. TÈCNQUES DE DIPÒSIT DE MULTICAPES BASADES EN EL a-Si:H

Totes les propietats específiques de les multicapes basades en el a-Si:H depenen en gran mesura de la bondat de les interfícies (del ben definides que siguin) i de la repetició de la periodicitat en la multicapa. Evidentment té importància la qualitat del material que la compon, però aquest aspecte de la tecnologia està molt estudiat i ja es coneixen bastant bé quines són les condicions experimentals necessàries per a obtenir bon material amb cada tècnica. Per això es posa sempre molt més èmfasi en el primer aspecte que en el segon a l'hora d'escollir una tècnica determinada.

El creixement de silici a partir d'una situació d'equilibri dóna lloc a un creixement cristal·lí en el que els àtoms minimitzen la seva energia. En les tècniques més habituals per a l'obtenció de silici amorf es manté una situació de no equilibri mitjançant alguna font d'energia. Les tècniques que es descriuran a continuació són les que, fins al moment, han estat emprades per a la síntesi de multicapes basades en a-Si:H i es troben reportades en la bibliografia. Distingirem tres tipus de tècniques: les tècniques de dipòsit químic en fase vapor, les tècniques d'evaporació reactiva i les tècniques de polvorització catòdica. Les més habituals i també les que han donat millors resultats són les tècniques de dipòsit químic en fase vapor (amb diferents formes d'excitació de la fase gasosa). Per aquest motiu, es farà primer un breu esment de les altres dues tècniques, per descriure més en profunditat el dipòsit químic en fase vapor.

II.1.1. Tècniques d'evaporació reactiva

Una de les primeres tècniques utilitzades per al dipòsit de capes fines de silici amorf va ser l'evaporació [Tauc *et al.* 1966]. Malgrat tot, en descobrir-se la millora de propietats en el material quan aquest material quan es dipositava mitjançant una descàrrega luminescent, i en atribuir aquesta millora a la incorporació d'hidrogen a la capa [Chittick *et al.* 1969], va veure's la necessitat d'aconseguir hidrogenar les capes obtingudes mitjançant evaporació. Això pot aconseguir-se amb l'evaporació reactiva, que consisteix en mantenir una atmosfera residual d'hidrogen en la campana d'evaporació mentre es produeix el dipòsit [Vitturo i Weiser 1985].

Actualment la tècnica d'evaporació reactiva ha estat aplicada per a l'obtenció de multicapes a-Si:H_x/a-Si:H_y, amb una modulació de la pressió d'hidrogen a la campana d'evaporació [Vergnat *et al.* 1988], i de multicapes a-Si:H/a-Si:D modulant la pressió d'hidrogen i de deuteri convenientment [Vergnat *et al.* 1989]. En ambdós casos, l'evaporació es produeix amb un canó d'electrons a partir d'un blanc de silici.

II.1.2. Tècniques de polvorització catòdica

Una altra de les tècniques de dipòsit que ha estat utilitzada per a l'obtenció de multicapes basades en semiconductors amorfs és la polvorització catòdica o *sputtering* [Moustakas 1984].

Amb aquesta tècnica s'han dipositat multicapes a-Si/a-Ge, utilitzant dos blancs de Si i Ge que són exposats alternativament al feix provinent d'un canó d'ions [Prokes i Spaepen 1985].

Per al dipòsit de semiconductors amorfs hidrogenats caldrà afegir una atmosfera residual d'hidrogen, parlant llavors de polvorització catòdica reactiva, a partir d'un plasma de radiofreqüència.

Aquesta tècnica ha estat emprada per al dipòsit de multicapes a-Ge:H/a-GeN_x i a-Ge/a-GeN_x [Honma *et al.* 1989], utilitzant un blanc de germani i realitzant la polvorització amb un plasma d'argó i hidrogen o bé d'argó i nitrogen. Els ions del plasma són els encarregats d'arrencar el germani del blanc, i a la vegada proporcionen l'atmosfera necessària per a incorporar hidrogen o nitrogen a la capa.

II.1.3. Tècniques de dipòsit químic en fase vapor

Les tècniques de dipòsit químic en fase vapor es basen en processos fora de l'equilibri. Per a mantenir aquesta situació de no equilibri cal una aportació d'energia que tindrà un origen diferent segons la tècnica. En totes elles es produeix la dissociació de les molècules d'algun gas, mitjançant aquest subministrament d'energia. En el cas de multicapes basades en el silici amorf, l'aportament d'energia es realitza fonamentalment o bé amb un plasma de radiofreqüència o bé amb llum.

Per al dipòsit de les capes de a-Si:H l'únic gas que es necessita és el silà (SiH₄) o el

disilà (Si_2H_6), per al dipòsit de les capes d'aliatges a més dels anteriors calen el germà (GeH_4) per a a-SiGe_x:H, l'amoníac (NH_3) per a a-SiN_x:H, o algun hidrocarbur (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 ...) per a a-Si_{1-x}C_x:H i per al dipòsit de multicapes amb modulació per dopatge s'utilitzen fosfina (PH_3) i diborà (B_2H_6).

Segons la manera de realitzar l'aportament d'energia per a la dissociació dels gasos, podem distingir dos grans blocs entre les tècniques de dipòsit químic en fase vapor: les assistides per un plasma de radiofreqüència (PACVD) i les assistides per llum (Photo-CVD). També dedicarem un breu apartat a una nova tècnica reportada per un grup [Koinuma *et al.* 1987] que combina les dues formes d'excitació.

Possiblement en un futur immediat començaran a aplicar-se a la realització de multicapes altres tècniques de dipòsit químic en fase vapor, com són el dipòsit plasma amb microones en condicions de ressonància ciclotró (ECRPCVD), o el plasma remot. Tant una tècnica com l'altra són poc agressives superficialment i donen a-Si:H de bona qualitat amb ritmes de dipòsit acceptables.

II.1.3.1. Dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma (PACVD)

Aquesta tècnica és la més utilitzada, ja que el domini que es té d'ella és important, més pels estudis sistemàtics de la influència de tots els paràmetres tecnològics que no per un coneixement exhaustiu dels principis físics que la regeixen. Cal afegir, a més, que el material que s'obté amb aquesta tècnica presenta molt bones propietats.

En aquesta tècnica [Hirose 1984] la dissociació de les molècules dels gasos es produeix per la generació d'un plasma amb radiofreqüència (generalment 13.56 MHz). L'esquema d'acoblament més utilitzat és el capacitiu amb dos elèctrodes generalment simètrics (vegeu figura II.1).

Aquesta tècnica presenta alguns inconvenients per a la seva aplicació al dipòsit de multicapes, deguts a que els substrats estan sotmesos a la influència del plasma. Això fa que no totes les condicions de dipòsit que donen a-Si:H de bona qualitat siguin adients per al dipòsit de multicapes. El major inconvenient és la presència inevitable d'un cert bombardeig iònic sobre el substrat (malgrat estar situat a l'ànode, sempre hi ha la presència del potencial de plasma), per la qual cosa es fa fàcil que es produeixi una certa interdifusió de material en les interfícies, fent que aquestes no siguin tan ben definides com les obtingudes amb altres

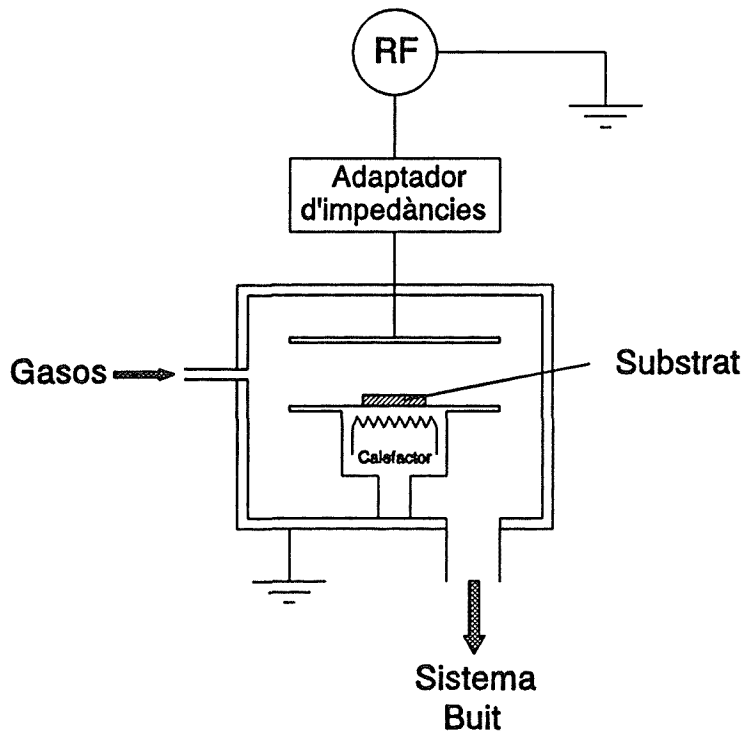


Figura II.1. Esquema d'un reactor de dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma amb acoblament capacitiu.

tècniques. Per aquest motiu, existeixen algunes variants o refinaments respecte dels sistemes habituals que s'utilitzen per a dipositar a-Si:H, amb l'objectiu de millorar la qualitat de les multicapes.

Per al dipòsit de multicapes caldrà anar variant periòdicament la composició dels gasos que entren al reactor. Hi ha diverses opcions per a dur a terme aquest procés d'intercanvi dels gasos. La primera opció consisteix en realitzar de forma ràpida l'intercanvi dels gasos, de manera que, considerant el temps de residència dels gasos en el reactor i la velocitat de dipòsit del material, el gruix que creixi durant aquest procés sigui només d'una o dues monocapes. Aquest mètode presenta alguns inconvenients, com l'aparició de pujades sobtades de pressió en obrir vàlvules, però pot ser optimitzat considerablement si hom manté sempre tot el flux de cadascun dels gasos i derivant cap a una bomba de buit el gas que no s'utilitzi, evitant així els pics de pressió [Bernhard *et al.* 1990]. Una altra possibilitat consisteix en desconectar la RF un cop dipositada una capa d'un dels materials, procedir al buidat del reactor durant un temps prudencial, entrar els gasos necessaris per dipositar el segon material, i un cop estabilitzada la pressió tornar a connectar la RF [Nishikawa *et al.* 1986]. Aquest procediment presenta com a inconvenient la dificultat que suposa el reproduir

exactament les mateixes condicions per al plasma cada vegada. Finalment, hi ha una altra opció que consisteix en mantenir el plasma encès però aïllar els substrats d'aquest amb algun obturador i procedir al canvi de composició, tornant a obrir l'obturador quan aquesta sigui la desitjada (mètode seguit en aquest treball). Qualsevol d'aquests procediments requereix un estudi del temps de residència de les molècules en el reactor per tal de minimitzar el temps de durada del procés d'intercanvi, però de tota manera la despesa de gas durant aquest temps és important.

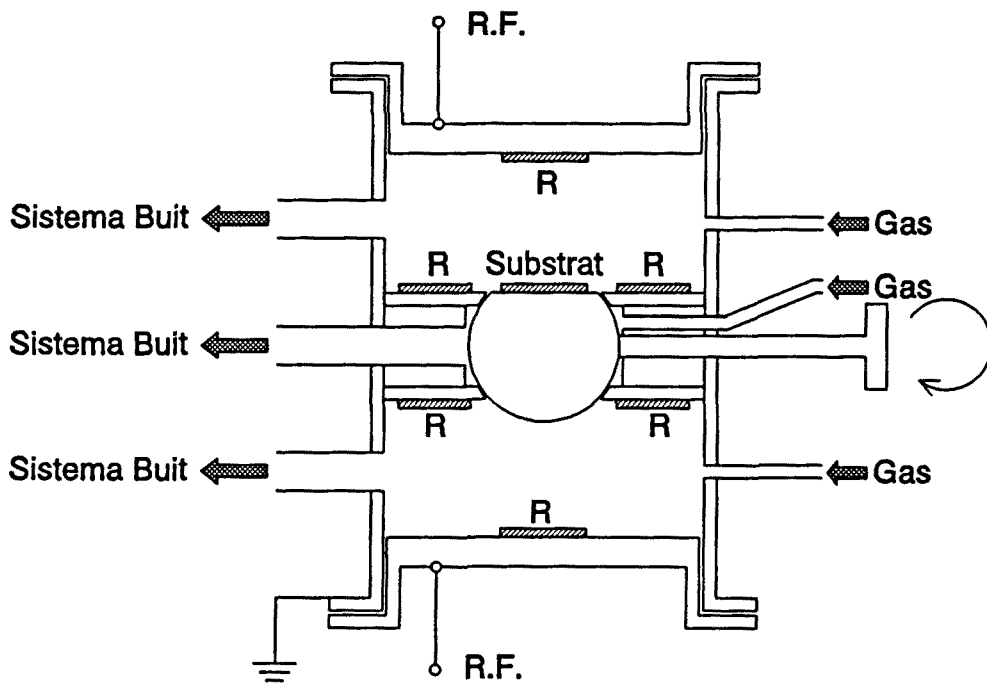


Figura II.2. Reactor per a dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma amb doble cambra per al dipòsit de cadascun dels materials [Kakalios 1986].

Un refinament de la tècnica consisteix en treballar amb dues cambres separades [Kakalios 1986] amb composició del plasma diferent i canviar periòdicament de cambra el substrat (vegeu figura II.2). D'aquesta manera no pot haver contaminació d'una capa per molècules d'algun gas utilitzat prèviament i no hi ha el temps mort d'espera fins que canvia la composició, encara que la despesa inútil de gas segueix essent important. A més, se solen situar a cadascuna de les cambres substrats de referència per obtenir capes de cadascun dels materials que formen l'estructura per separat, cosa que permet caracteritzar millor la multicapa, ja que es poden conèixer bé les propietats dels materials que les componen.

Una lleugera variació de la tècnica de dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma

per al dipòsit de semiconductors amorfs hidrogenats, consisteix en utilitzar gasos precursors que no contenen hidrogen (SiF_4), i afegir l'hidrogen amb la introducció de radicals provinents de la dissociació d'hidrogen amb un plasma de microones (HRCVD: hydrogen-radical enhanced chemical vapor deposition). Aquesta variant ha estat utilitzada per al dipòsit d'estructures a-Si:H(F)/a-SiGe_x:H(F) [Shirai *et al.* 1986].

Finalment una de les darreres aplicacions de la tècnica de dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma ha estat el dipòsit d'estructures a-Si:H/a-SiN_x:H a partir de la nitruració controlada de a-Si:H mitjançant un plasma d'amoníac durant un cert temps [Hazama *et al.* 1989].

II.1.3.2. Dipòsit químic en fase vapor assistit per llum (Photo-CVD)

Aquesta tècnica es basa en el trencament de les molècules del gas per l'energia de fotons UV [Saitoh *et al.* 1983]. A la figura II.3 hi ha un esquema d'un sistema de dipòsit químic en fase vapor assistit per llum. La radiació que s'utilitza prové normalment de làmpades d'algun gas a baixa pressió (Hg, H₂, Kr, Xe). Quan el gas que s'utilitza és el silà, és necessària la introducció de vapor de mercuri com a intermediari. Els àtoms excitats de mercuri transmeten, per col·lisions, l'energia necessària per al trencament de les molècules de silà.

L'altra possibilitat és la utilització de disilà. Aquesta molècula necessita una energia inferior per al seu trencament i no cal introduir el vapor de mercuri dins de la cambra. Això evita la possibilitat de contaminacions no desitjades en les capes, encara que no està molt clar si realment el mercuri s'incorpora a la capa o té algun efecte perjudicial.

Un avantatge d'aquest mètode és la possibilitat de controlar millor les espècies reactives presents si es tria convenientment la longitud d'ona que produeix l'excitació. A més, pel fet de no existir cap tipus de polarització no hi ha bombardeig iònic sobre la capa, la qual cosa proporciona interfícies més netes. El material que s'obté presenta molt bones propietats, mantenint un ritme de dipòsit moderat ($\approx 5 \text{ \AA/s}$).

Per a aquesta tècnica cal disposar de la font de radiació adient i de finestres de gran qualitat perquè la radiació pugui penetrar en la cambra. Caldrà recobrir aquestes finestres d'algun oli de baixa pressió de vapor per evitar que es dipositi material sobre elles.

Les multicapes obtingudes amb aquesta tècnica presenten propietats molt millors

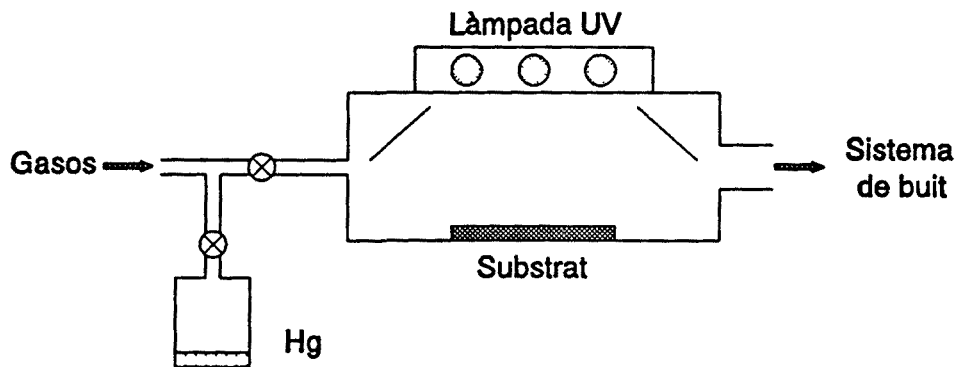


Figura II.3. Esquema d'un reactor per a dipòsit químic en fase vapor assistit per llum.

[Tsuda *et al.* 1987], ja que la tècnica és molt menys agressiva superficialment i dóna interfícies de molt bona qualitat. Aquesta tècnica és la que ha donat resultats millors en l'aplicació de multicapes de a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H a finestres de cèl·lules solars [Tsuda *et al.* 1987].

També s'ha publicat algun article en que comença a utilitzar-se com a font d'excitació lluminosa un làser d'excímers [Lowndes *et al.* 1988]. Aquesta variant, també anomenada Laser-CVD, ja havia estat aplicada al dipòsit de a-Si:H, però encara no s'havia utilitzat per a la realització de multicapes amorfes. Aquesta tècnica utilitza un làser polsat, cosa que permet un gran control del gruix que es diposita (de l'ordre d'una monocapa). A més permet també obtenir ritmes de dipòsit elevats independentment de la temperatura del substrat, cosa que permet tenir-la com un paràmetre independent que pot triar-se de manera que es minimitzi la interdifusió entre capes o bé s'optimitzin les propietats elèctriques. De moment aquesta tècnica ja ha estat aplicada al dipòsit de multicapes a-Si:H/a-Ge:H i a-Si:H/a-Si₃N₄:H.

II.1.3.3. Dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma polsat i per llum (PPPCVD)

Un dels principals inconvenients per a la producció industrial de dispositius que utilitzin multicapes amorfes és l'alt cost del procés de dipòsit pel que suposa de despesa de gas el temps durant el que es produeix l'intercanvi de gasos en el reactor. Hom ja procura

reduir al mínim el volum de la cambra del reactor i optimitza el temps de forma que aquest procés sigui el més breu possible, però de tota manera les pèrdues són massa importants com per a fer rendible el procés a nivell industrial. Amb l'objectiu de solucionar aquest problema, recentment s'ha desenvolupat una nova tècnica de dipòsit que combina dues excitacions diferents: per una banda l'excitació lluminosa provinent d'una làmpada de mercuri o bé d'un làser d'excímers i per l'altra un plasma de radiofreqüència. Aquesta tècnica (*Pulsed Plasma and Photo CVD*) ha estat aplicada amb bons resultats al dipòsit de multicapes a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H:F [Koinuma *et al.* 1987, Kawasaki *et al.* 1988].

La idea d'aquest nou mètode és tenir a l'interior de la cambra els dos gasos necessaris per a produir la multicapa (en el cas particular esmentat Si₂H₆ i CF₄) i irradiar contínuament amb una excitació lluminosa que només afecti al Si₂H₆. Aquesta selectivitat és bastant fàcil triant els gasos i la longitud d'ona de la radiació. Després s'aniran aplicant polsos de radiofreqüència de forma que amb una certa periodicitat hi hagi trencament de les molècules del CF₄, que, juntament amb les de Si₂H₆ que es dissocien per la radiació lluminosa i pel plasma, produiran el dipòsit de l'aliatge a-Si_{1-x}C_x:H:F. Caldrà tenir la precaució de veure prèviament que el gas que no és dissociat contínuament (en aquest cas el CF₄) no es veu afectat per reaccions secundàries amb els ions o radicals que es produeixen de la dissociació de l'altre gas, d'aquesta forma es té la seguretat de que només es dipositarà aliatge quan hi hagi aplicada RF. En aquest cas no hi ha cap problema d'aquest estil. També cal veure quin es el temps de vida mitja de les espècies que es produeixen en el plasma quan s'aplica alguna excitació, per a veure si poden contribuir al creixement de la capa un cop aturada l'excitació, produint interfícies poc definides amb variacions molt graduals de la composició. En el cas presentat, s'ha vist que el temps de vida de les espècies és sempre inferior a 1 ms, que, comparat amb el temps necessari per a créixer un gruix d'1 Å (de l'ordre d'1 s), és molt petit, donant interfícies molt abruptes.

El muntatge experimental necessari per a aquesta tècnica (figura II.4) és simplement la combinació del que caldria per a cadascuna de les tècniques per separat. A més del sistema de buit, caldrà una làmpada de mercuri o bé un làser per a produir l'excitació lluminosa, una finestra de bona qualitat per a la radiació (que, per a evitar que s'hi dipositi material, estarà recoberta d'algun oli de baixa pressió de vapor i estarà sotmesa al flux d'un dels gasos), una entrada de vapor de mercuri, una font de RF i un programador de polsos. L'esquema d'acoblament que s'utilitza per a la RF és l'inductiu, ja que permet molta més llibertat per

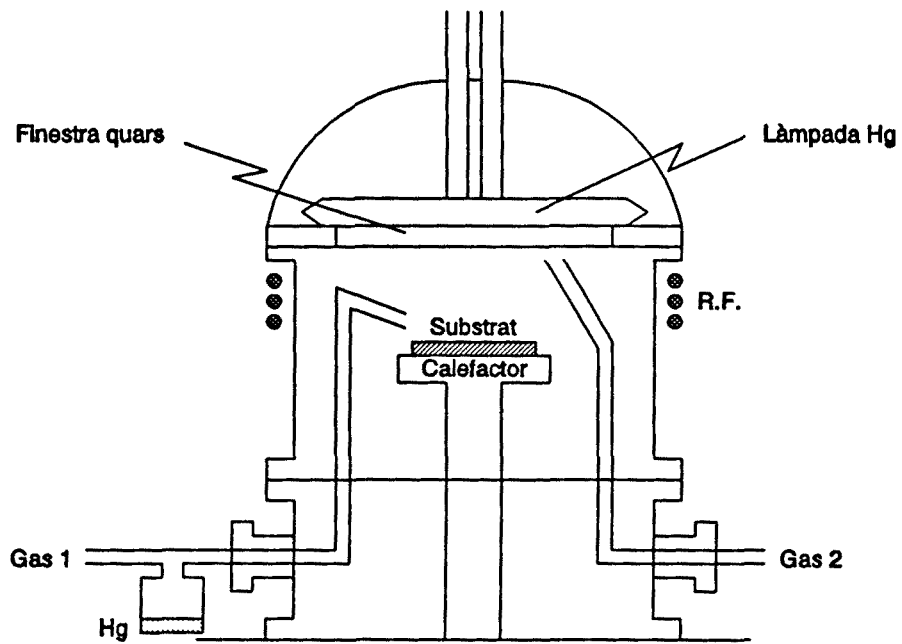


Figura II.4. Esquema de un reactor de dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma polsat i per llum [Koinuma *et al.* 1987].

a treballar a l'interior de la cambra i no dificulta l'excitació lluminosa.

II.2. SISTEMA EXPERIMENTAL DE DIPÒSIT

Les multicapes han estat dipositades en un dels dos reactors de plasma RF amb acoblament capacitiu destinats al dipòsit de a-Si:H i dels seus aliatges que es troben al nostre laboratori [Andújar 1989, Asensi 1989, Bertomeu 1990]. Aquest reactor en concret està dedicat a l'obtenció d'estructures multicapa i d'estructures p-i-n per a cèl·lules solars [Asensi 1989] i fotodiodes [Puigdollers 1991].

A continuació es descriurà el sistema experimental fent referència a quatre aspectes: el sistema de buit, la gestió de gasos, la cambra de reacció i el control del sistema. Tot el sistema de buit, part del sistema de gestió de gasos i els elements necessaris per al control automatitzat del sistema són comuns a l'altre reactor, mentre que la cambra de reacció és totalment independent i el procediment de control del sistema presenta notables diferències, cara a facilitar la total automatització del sistema de dipòsit.

II.2.1. Sistema d'alt buit

Malgrat la tècnica de dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma (PACVD) és una tècnica que utilitza pressions de l'ordre d'algunes desenes de pascals, és molt important el disposar d'una pressió residual baixa en la cambra per a reduir el nombre d'impureses en el material, i per tant una baixa densitat de defectes. Per aquest motiu, s'ha dotat al sistema de dipòsit d'un equip d'alt buit.

El sistema d'alt buit (figura II.5) utilitzat per al dipòsit de les mostres presentades en aquest treball consta d'una bomba turbomolecular (Leybold Turbovac 360 C), d'una bomba roots (Leybold WSU 251) i d'una rotatòria (Leybold Trivac D40 BCS), a més d'una altra bomba mecànica per a realitzar el buit primari de la cambra de reacció. Aquest sistema ens permet treballar amb una pressió residual de l'ordre de 10^{-4} Pa.

Totes aquestes bombes estan connectades en sèrie, de manera que l'alt buit es realitza a través de la bomba turbomolecular, a continuació està connectada la roots, amb una molt baixa relació de compressió, però amb una gran capacitat de bombeig, i finalment la bomba rotatòria que permet passar a la pressió atmosfèrica.

Aquest sistema de buit està complementat per un mesurador tipus penning (Edwards CP25-K) per a mesurar la pressió a l'entrada de la bomba turbomolecular, i dos mesuradors

tipus pirani (Edwards PRL 10) per a mesurar la pressió a la sortida de la bomba turbomolecular i abans de la bomba roots.

Existeix la possibilitat d'utilitzar només la bomba roots i la rotatòria per al procés de dipòsit i reservar la turbomolecular per al buit previ, a través d'un sistema de vàlvules adient, però s'ha optat per fer sempre buit amb la turbomolecular reduint la secció de bombeig d'aquesta durant el procés de dipòsit a través d'una vàlvula que hi ha a la cambra de reacció. A més del buit de la cambra, aquest equip permet buidar les línies d'entrada de gasos directament, de forma independent de la cambra, a través d'una altra vàlvula.

El sistema disposa de dues línies de nitrogen sec per a diluir els gasos a la sortida de la bomba turbomolecular i per a purgar la bomba rotatòria final. Aquestes línies només s'utilitzen durant el procés de dipòsit o quan es buiden els gasos emprats.

Finalment, per a evitar la sortida de gasos perillosos a l'atmosfera, s'ha dotat al sistema d'un cremador situat a la sortida de gasos de la rotatòria que permet pirolitzar les molècules dels gasos reactius que no s'hagin dissociat en el plasma.

II.2.2. Gestió de gasos

El sistema experimental està dotat de vuit línies de gasos (vegeu figura II.5), que són els que s'utilitzen com a reactius per al dipòsit de les capes de α -Si:H i dels seus aliatges. Aquests gasos són: silà (SiH_4), germà (GeH_4), fosfina (PH_3), diborà (B_2H_6), metà (CH_4), amoníac (NH_3) i hidrogen (H_2). Una vuitena línia pot ser utilitzada tant per a nitrogen com per a argó.

Totes les ampolles de gasos estan situades a l'exterior, i la seva conducció a la cambra de reacció és realitza a través de línies constituïdes per tubs d'acer inoxidable dotades de dues vàlvules d'accionament pneumàtic (NUPRO SS-4BK-1C) i d'un controlador de flux màssic (ASM AFC-260). Una de les vàlvules està situada entre el regulador de l'ampolla i el controlador de flux, i la segona entre el controlador de flux i l'entrada del reactor. A més d'aquestes vàlvules, totes les línies disposen d'una altra vàlvula manual que permet buidar directament la línia a través de la vàlvula C5 (vegeu figura II.5), sense fer buit de la cambra de reacció. Totes les línies de gasos convergeixen en una única línia dotada d'una vàlvula manual, que va a parar a l'entrada de la cambra del reactor.

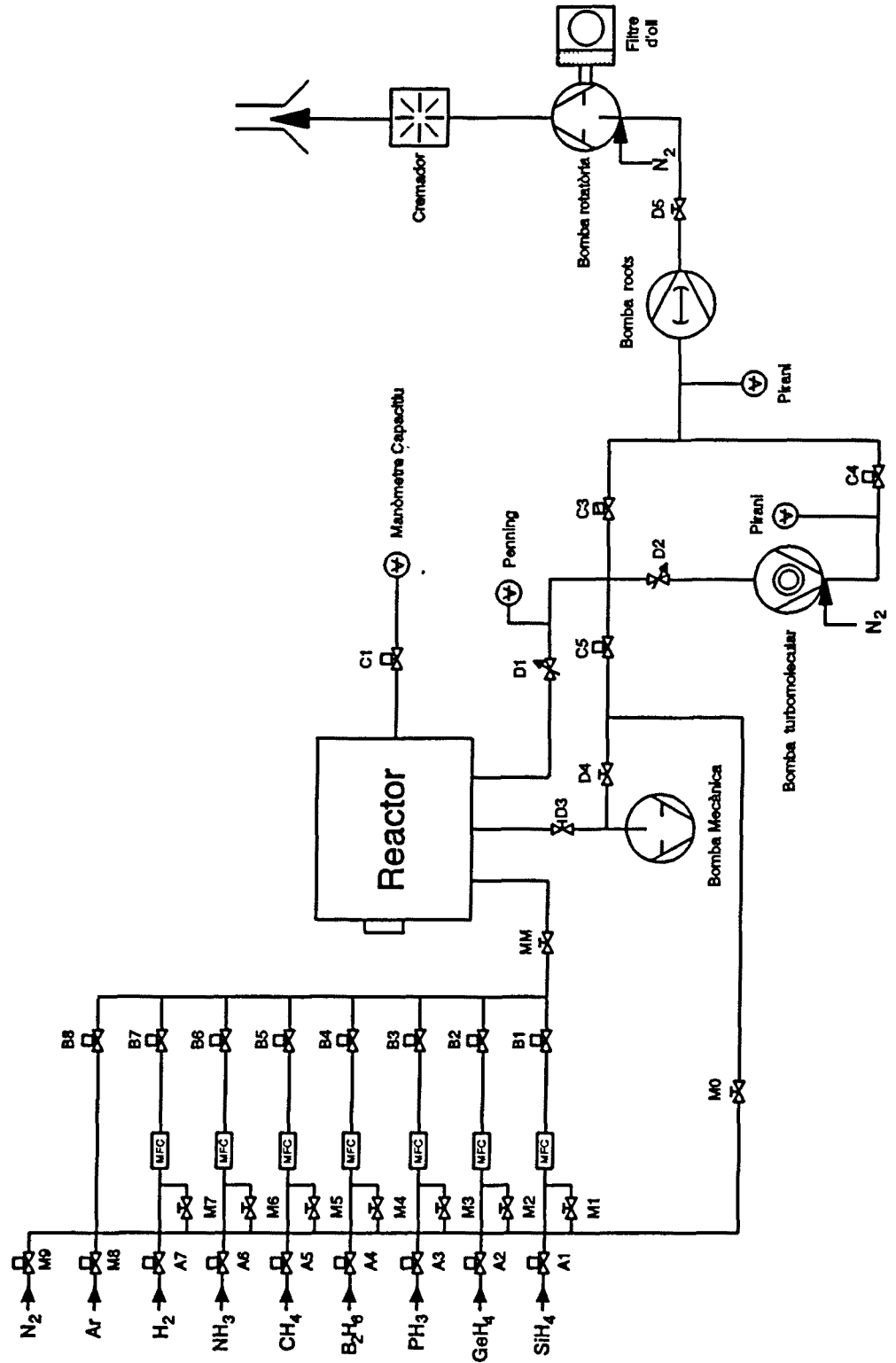


Figura II.5. Esquema del sistema de buit i del sistema de gestió de gasos utilitzat en el present treball.

I.2.3. Font de radiofreqüència

La dissociació dels gasos es produeix mitjançant l'aplicació d'un plasma de radiofreqüència amb acoblament capacitiu. La potència és subministrada per una font de radiofreqüència (ENI ACG-3) que treballa a 13.56 MHz i que permet un rang de potències fins a 350 W.

A la sortida de la font hi ha un adaptador d'impedàncies (ASTECH H-50) que permet treballar en mode automàtic o en mode manual, per tal d'adaptar les impedàncies de la font (50Ω) i la del plasma, que en general és complexa i pot variar segons les condicions de dipòsit utilitzades (potència, pressió i composició de la fase gasosa) i la geometria dels elèctrodes. A la figura II.6 es representa de forma esquemàtica l'adaptador d'impedàncies.

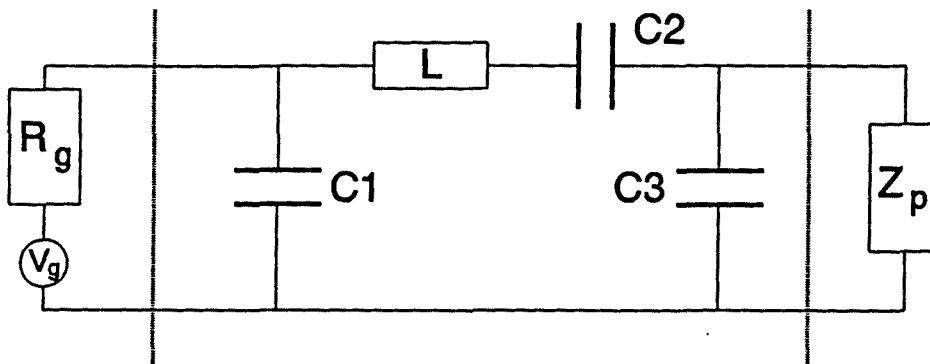


Figura II.6. Esquema de l'adaptador d'impedàncies. Z_p és la impedància del plasma.

A més de la font i de l'adaptador, es disposa d'un mesurador de la potència (tant en directe com en invers) i de la relació d'ones estacionàries, i d'un mesurador de la autopolarització del càtode deguda al plasma (figura II.7). Aquests mesuradors ens permeten ajustar bé l'adaptació d'impedàncies per a reproduir totalment les condicions de dipòsit.

II.2.4. Cambra de reacció

El reactor està constituït per una cambra cilíndrica d'acer inoxidable de 30 cm de diàmetre que disposa dels passants pertinents per al procés de dipòsit (agulla d'entrada per als gasos, passant per a la radiofreqüència i passant per a la transmissió del moviment al

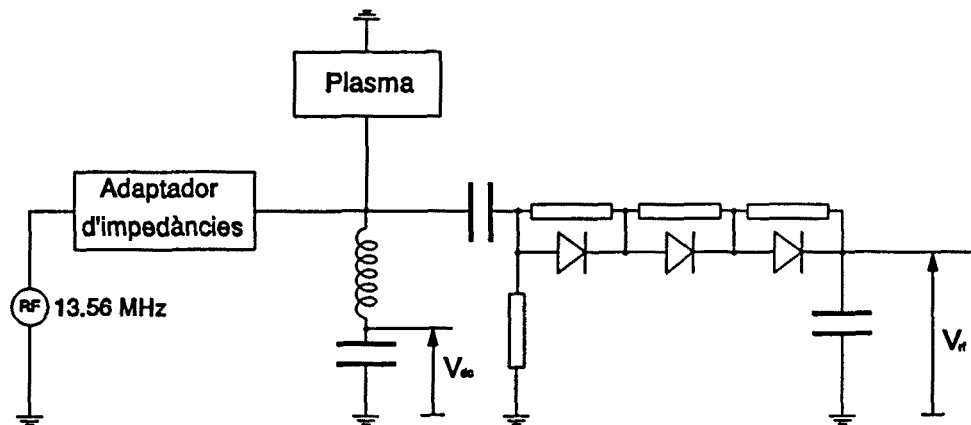


Figura II.7. Esquema del circuit utilitzat per a mesurar l'amplitud de la tensió rf i de la tensió d'autopolarització.

sistema d'obturació dels substrats), d'un sistema calefactor i d'un manòmetre capacitiu per a mesurar la pressió a la cambra durant el procés de descàrrega. La seva característica més destacable és el sistema dissenyat per a aconseguir separar els substrats de la influència del plasma. A la figura II.8 pot veure's un esquema de la cambra del reactor.

El sistema calefactor consisteix en una resistència situada a la part exterior del reactor, envoltada de coure per a distribuir uniformement la temperatura. Aquesta paret de la cambra és molt prima i està en contacte amb el portasubstrats. La temperatura és mesurada a la part exterior de la paret del reactor mitjançant un termoparell, que està connectat a un controlador de temperatura. Els paràmetres P I D (proporcional, integrador i derivador) del controlador s'han situat en valors que minimitzin les fluctuacions respecte de la temperatura consignada.

La geometria dels elèctrodes és circular, essent mòbil l'elèctrode connectat a terra (ànode) per a permetre l'ocultació dels substrats quan sigui necessari. Així l'elèctrode al qual s'aplica la radiofreqüència (cànode) és una placa d'acer inoxidable de 15 cm de diàmetre, que està situat en posició horitzontal i es manté aïllat de l'estructura cilíndrica que el suporta gràcies a tres ceràmiques. L'ànode està constituït per les parets del cilindre, per un plat fix d'acer inoxidable amb una obertura semicircular i pel portasubstrats circular que pot girar sobre aquest plat fix. La distància entre elèctrodes és de 4 cm, encara que pot ser variada fàcilment, i la relació d'àrees entre els dos elèctrodes per a aquesta distància és aproximadament 2.

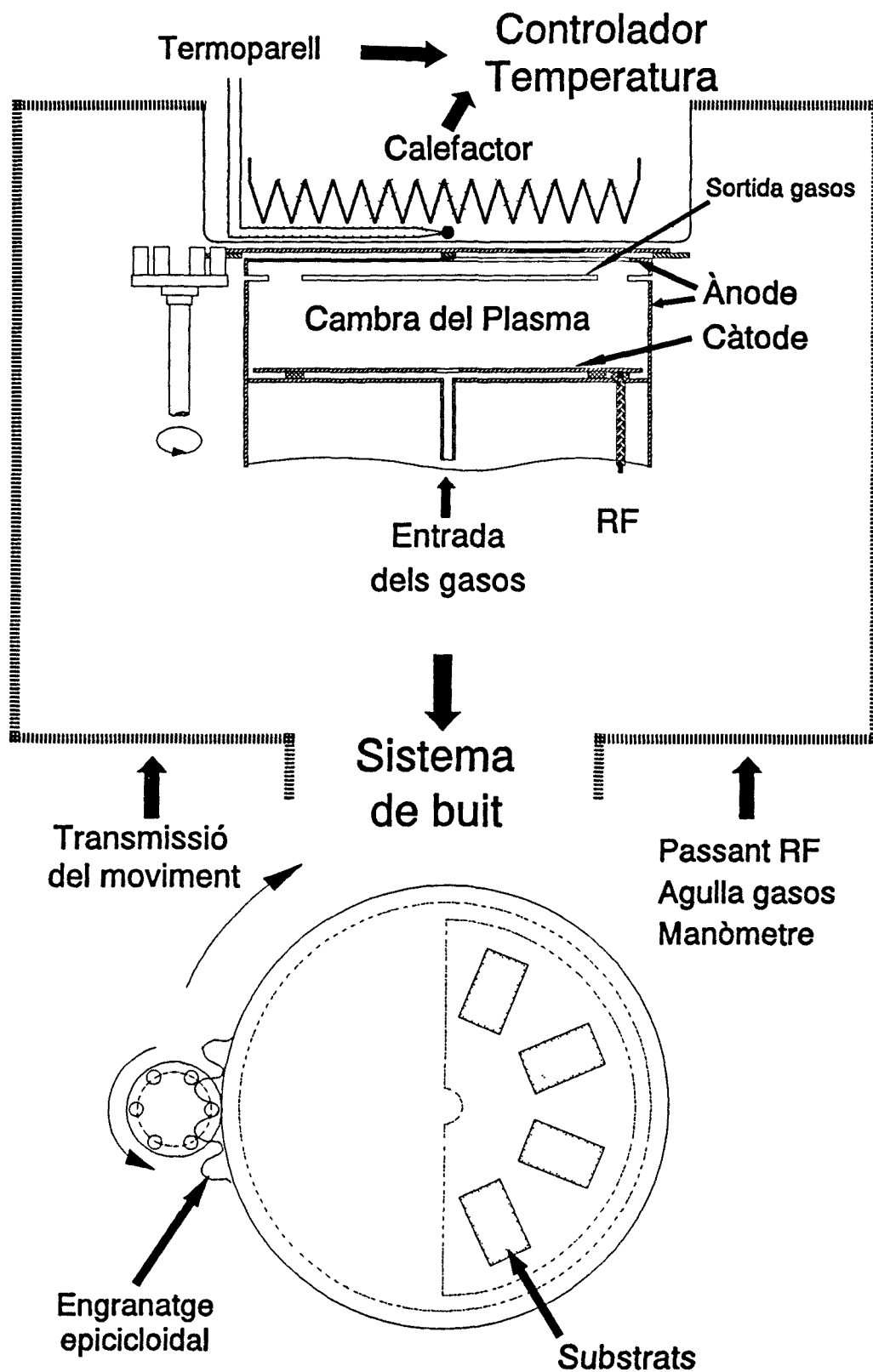


Figura II.8. Esquema de la cambra del reactor utilitzat per al dipòsit de les multicapes (part superior) i vista del portasubstrats giratori (part inferior).

El càtode presenta una obertura circular petita al seu centre per a permetre la entrada dels gasos, i el cilindre que manté el càtode i el portasubstrats presenta unes escletxes laterals per a la seva sortida.

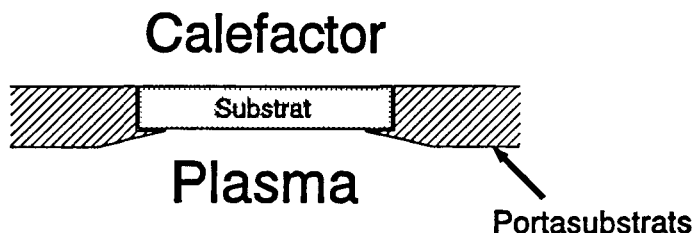


Figura II.9. Detall del mecanisme de subjecció dels substrats al portasubstrats giratori.

La part mòbil de l'ànode, el portasubstrats, és fàcilment canviable, permetent així l'utilització de diferents distribucions geomètriques i diferents tamanys dels substrats. Els substrats, tallats a les mides adients, encaixen en unes finestres practicades al portasubstrats, amb uns suports de 1.5 mm d'ample que envolten la finestra (vegeu figura II.9). El moviment del portasubstrats s'aconsegueix amb un engranatge epicicloïdal que porta cargolat, i que es mogut per un motor pas a pas. La transmissió del moviment del motor pas a pas al portasubstrats es realitza a través d'un passant magnètic dissenyat al nostre laboratori (figura II.10) i d'un sistema de transmissió del moviment des del passant (situat a la base del reactor) fins a l'engranatge del portasubstrats (situat a la part superior de la cambra).

L'originalitat d'aquest disseny dels elèctrodes ofereix molts avantatges, però ha calgut sacrificar altres aspectes.

En quant als avantatges, el poder ocultar els substrats durant els moments inicials de la descàrrega o bé durant els moments en que s'intercanvien els gasos per a la realització d'estructures modulades o de dispositius amb capes de diferents materials, permet estabilitzar la composició del plasma abans de tornar a exposar els substrats. Això pot contribuir de manera important a l'obtenció d'interfícies més abruptes, sense un excessiu grau de barreja dels materials, sense que s'hagi d'apagar el plasma ni buidar la cambra, la qual cosa facilita la reproduïbilitat de les condicions del plasma.

Un altre avantatge important és la possibilitat d'exposar tots els substrats al plasma o bé exposar-ne només uns quants. Això permet realitzar sèries de gruix d'un mateix material estan plenament segur de que les condicions de la descàrrega han estat idèntiques.

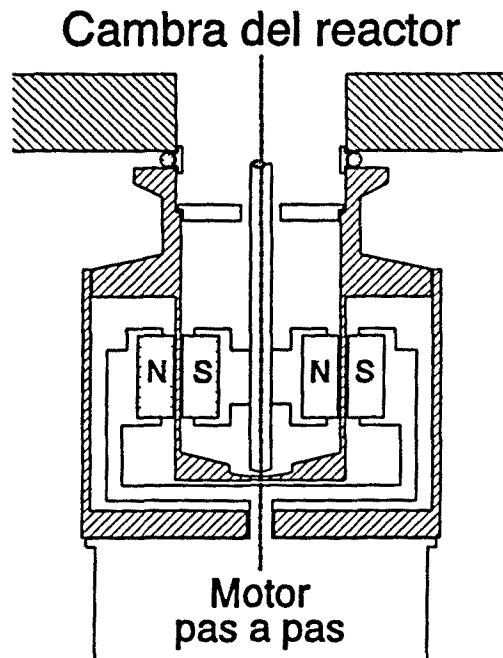


Figura II.10. Esquema del passat magnètic dissenyat per a transmetre el moviment al portasubstrats giratori.

En quant a inconvenients que calia assumir està la dificultat en aconseguir un contacte tèrmic satisfactori entre els substrats i la paret calefactors, i els possibles efectes sobre el plasma de les vores del plat fix amb l'obertura semicircular.

El primer problema es tradueix en una temperatura real sobre el substrat inferior a la mesurada a la paret exterior, això fa que tots els valors de la temperatura donats siguin considerats únicament com a uns valors tecnològics, però que no corresponen a la temperatura real del substrat, tot i que els valors escollits són els òptims per al material dipositat. L'altre problema pot evitar-se simplement situant els substrats en una zona del portasubstrats prou allunyada com perquè no afecti l'ombra del plat fix.

II.2.5. Control automatitzat del sistema

Tot el sistema està controlat mitjançant un ordinador personal IBM i un sistema d'adquisició de dades (Keithley DAS 500). A la figura II.11 es mostra un esquema del control de tot el sistema experimental.

El sistema d'adquisició de dades disposa d'una sèrie de sortides digitals que permeten

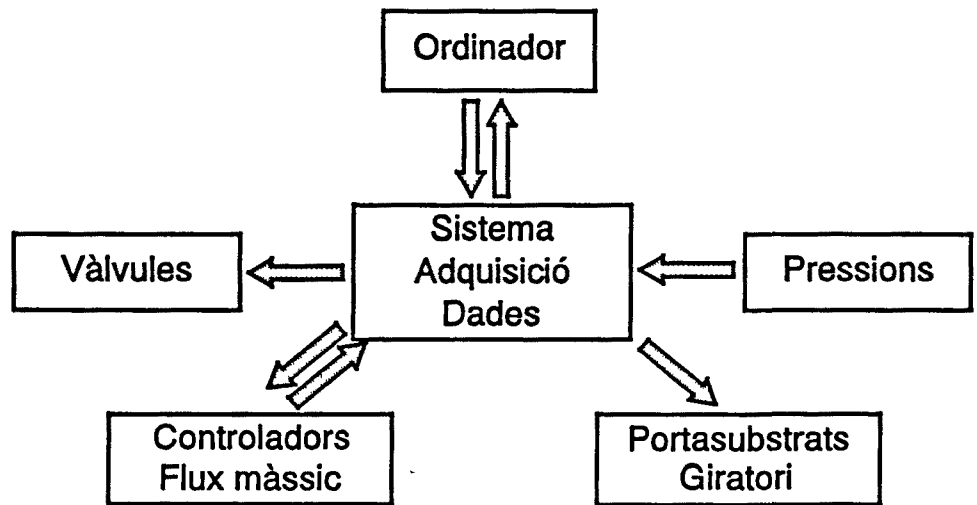


Figura II.11. Diagrama del control del sistema de dipòsit.

l'accionament de les vàlvules pneumàtiques i del motor pas a pas que mou el portasubstrats. L'accionament de les vàlvules es realitza a través d'una caixa de relès que obren o tanquen unes vàlvules electromagnètiques que a la vegada subministren l'aire comprimit que permet obrir-les o tancar-les.

A més de les sortides digitals, hi ha una sèrie d'entrades i sortides analògiques que permeten llegir les pressions a diferents punts del sistema, i governar els controladors de flux màssic.

Tot el procés està gestionat per un programa informàtic realitzat en QuickBasic, que permet accionar els dispositius des del teclat de l'ordinador o bé a través d'un arxiu de comandes escrit prèviament. El procés escrit en aquest arxiu de comandes controla les diferents vàlvules, controladors de flux i moviment del portasubstrats, a més dels temps a transcórrer entre cada acció, i permet la repetició de qualsevol part del procés un nombre determinat de vegades. L'utilització d'aquest sistema per a controlar el procés de dipòsit permet tenir un ple control sobre els temps de dipòsit de cada capa, cosa fonamental per a obtenir estructures periòdiques, i fa totalment automàtic el procés de dipòsit un cop encès el plasma i ajustada la pressió. Així només cal vigilar que no hi hagi cap tipus d'incidència o corregir manualment les petites variacions de pressió o potència que es puguin produir.

II.3. CONDICIONS DE TREBALL

A continuació es descriuran alguns aspectes de la tecnologia de dipòsit de multicapes, tant pel que fa a la tria i preparació dels substrats, com pel que fa al procés del dipòsit. Finalment es clourà l'apartat i el capítol amb algunes consideracions tecnològiques sobre el dipòsit de multicapes amb el nostre sistema i una presentació de les sèries de multicapes dipositades per a aquest treball.

II.3.1. Preparació dels substrats

El tipus de substrat emprat per al dipòsit de capes fines sol ser, en general determinant per a la morfologia de la capa i, en conseqüència, per a les propietats que en depenen. Aquest fet és molt important quan es tracta de créixer materials cristal·lins, en que l'adaptació dels paràmetres de malla del material i del substrat és crucial per a poder realitzar un creixement epitaxial.

En el cas del silici amorf i dels seus aliatges, sembla ser que el substrat té la seva influència en la morfologia final de la capa [Canillas 1991].

Aquesta influència ve determinada tant per la rugositat del substrat, com per les propietats elèctriques d'aquest (en el cas en que la tècnica de creixement sigui el dipòsit químic assistit per un plasma de radiofreqüència).

Finalment un altre punt important que cal tenir en compte és l'adherència de la capa al substrat. Aquesta ve determinada tant per la neteja del substrat com per la diferència entre coeficients de dilatació del substrat i de la capa, puix que en realitzar-se el dipòsit normalment a temperatures superiors a l'ambient, aquesta diferència entre coeficients de dilatació pot crear tensions importants en la interfície capa-substrat, repercutint en una mala adherència de la capa.

Malauradament, no existeix un substrat que permeti ser utilitzat per a totes les caracteritzacions possibles d'una capa i caldrà utilitzar diferents substrats segons quina sigui la tècnica de caracterització. Això suposa, en el nostre cas, acceptar com a hipòtesi de partida que les propietats de les multicapes dipositades són independents del substrat utilitzat, o, si més no, que no varien excessivament. Encara que pugui semblar una hipòtesi molt

forta, creiem que per estar creixent estructures apilades de materials amorfs és una hipòtesi prou plausible per dos motius. En primer lloc, per tractar-se de materials desordenats sembla que la influència de l'estructura del substrat hauria de repercutir només en els primers instants del creixement, perdent després la memòria d'aquests instants inicials gràcies a la facilitat d'adaptació de la xarxa amorfa. En segon lloc, el fet de tractar-se d'estructures multicapa podria fer pensar que cada material creix sempre sobre un mateix substrat, que és el material anterior, fent que es perdés ràpidament la memòria de l'estructura de les primeres monocapes, que possiblement sí està influïda fortament pel substrat.

Taula II.1. Substrats utilitzats en aquest treball, amb les propietats de les que se n'ha fet ús, i tècniques de caracterització per a les que s'han emprat.

Substrat	Propietats	Tècnica de Caracterització
c-Si	Transparent a l'infraroig	FTIR
	Molt planer	SIMS XPS XRR Perfilòmetre
Corning 7059	Molt resistiu	σ_d i σ_{ph} longitudinals
	Transparent en el visible i infraroig proper	PDS
Vidre	Planer	XRR Perfilòmetre
	Transparent en el visible	OTS
KBr (pastilles premsades)	Soluble en H ₂ O	TEM
SnO ₂ (sobre vidre)	Transparent i conductor	σ transversal

Els substrats emprats en aquest treball han estat triats pensant en les tècniques que es

volien utilitzar per caracteritzar la mostra. La disposició del portasubstrats utilitzat ha permès utilitzar una superfície útil de dipòsit d'uns 17 cm² aproximadament, donant molta flexibilitat en quant a nombre de substrats i tamany dels mateixos. Aquests substrats es troben recollits a la taula II.I, on a més del substrat s'indiquen les seves propietats utilitzades i les tècniques de caracterització on s'han aplicat.

Tots els substrats, tret de les pastilles de KBr, han estat sotmesos a un procés de neteja previ abans de ser introduïts en el reactor per al seu dipòsit. Aquest procés de neteja consisteix en la immersió dels substrats en una sèrie de dissolvents i la introducció d'aquests en un bany d'ultrasons durant un determinat temps. El protocol emprat per a la neteja de substrats s'ha establert a partir de l'experiència existent en el laboratori [Andújar 1990, Serra 1991] i consisteix en els següents passos:

- Bany d'ultrasons amb tricloretilè (10 minuts aproximadament)
- Bany d'ultrasons amb acetona (10 minuts aproximadament)
- Bany d'ultrasons amb alcohol metílic (10 minuts aproximadament)
- Bany d'ultrasons amb aigua desionitzada (5 minuts aproximadament)
- Assecat del substrat amb nitrogen sec
- Introducció immediata a la cambra del reactor

Un cop introduïts els substrats a la cambra del reactor, aquesta ha estat sotmesa a un escalfament 100°C superior a la temperatura de dipòsit prevista, per tal de dur a terme el desgasament tant de la cambra com dels substrats.

II.3.2. Procés de dipòsit

Abans de cada dipòsit sempre s'ha netejat la cambra del reactor, per tal d'evitar contaminacions no desitjades. Un cop realitzat el procés de neteja de la cambra i introduïts els substrats, ja nets, es procedeix a efectuar el desgasament descrit anteriorment.

El procés de dipòsit no s'inicia fins que no s'ha assolit un bon buit ($\approx 10^{-4}$ Pa) amb una temperatura superior a la de dipòsit. Un cop el buit en la cambra és l'adient, es procedeix a buidar les línies dels gasos que s'hauran d'utilitzar i es consigna la temperatura de dipòsit. Finalment, abans del dipòsit, amb els substrats amagats del plasma, s'introduiran dintre de la cambra els gasos precursors amb les composicions, pressions i fluxos que s'utilitzaran posteriorment i es realitzarà un plasma amb cadascuna de les fases gasoses a

utilitzar per tal d'establir bé quines són les condicions de dipòsit i anotar els valors de l'autopolarització en cada cas. Tot aquest procés es realitza de forma manual, encara que controlat per l'ordinador.

Un cop ben establertes les condicions de dipòsit, es procedeix a iniciar el procés de dipòsit de la multicapa de forma totalment automatitzada. Aquest procés està gravat en un arxiu que es llegirà d'un disc. Cadascuna de les ordres que es realitzarien de forma manual a través del teclat (obrir o tancar vàlvules, donar consignes de flux, girar el portasubstrats) constitueix una línia de l'arxiu, existint també l'ordre d'establir un cert temps d'espera entre instruccions i la de repetir un determinat nombre de vegades una sèrie d'instruccions, per tal d'estar segurs de repetir de forma exacta les condicions de dipòsit de cada capa elemental.

El procediment usual per a dipositar una multicapa de a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H es troba esquematitzat a la figura II.12 (observeu la diferència en els temps d'espera abans d'exposar els substrats al plasma).

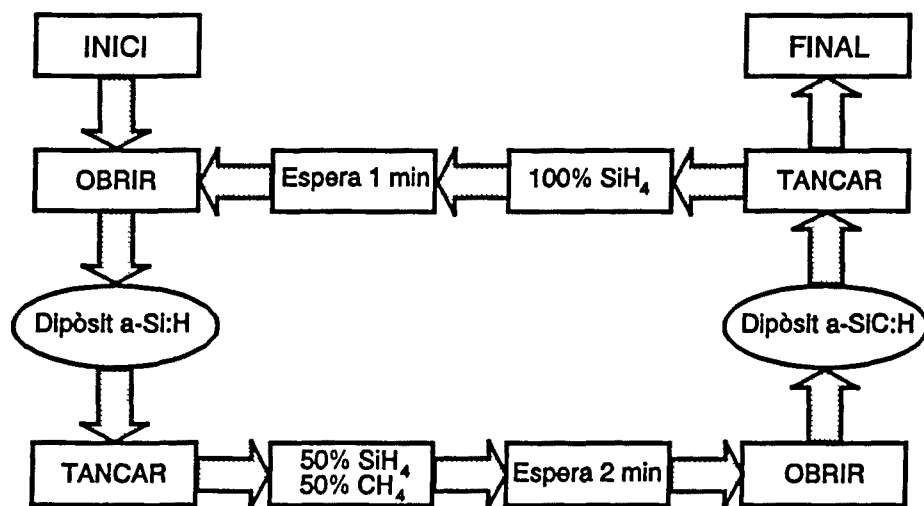


Figura II.12. Diagrama d'un procés de dipòsit típic d'una multicapa, on el a-Si_{1-x}C_x:H s'obté a partir del 50% de metà i el 50% de silà.

Com ja s'ha fet esment anteriorment, en el procediment emprat en aquest treball mai s'ha apagat el plasma entre capes de materials diferents, només s'han amagat els substrats per tal de no dipositar material mentre dura l'intercanvi dels gasos i l'estabilització de les condicions de dipòsit. Cal destacar la importància dels temps d'espera que hi ha un cop estabilitzades les pressions i fluxos de les dues fases gasoses utilitzades, ja que s'observa

sempre un cert transitori en l'autopolarització, un cop fixada una fase gasosa, fins que les condicions del plasma no són les desitjades. Aquest temps d'espera, molt superior al temps de residència teòric per al nostre reactor (menys d'un segon si no es compta el volum de les línies de gasos), ha estat optimitzat per a cada composició per tal de no realitzar una despesa de gas supèrflua o un procés excessivament llarg, però tampoc dipositar material en unes condicions que no siguin estables.

II.3.3. Algunes consideracions tecnològiques

Hi ha una sèrie de consideracions de tipus tecnològic que cal esmentar, tant pel que fa a la tècnica de dipòsit químic en fase vapor assistit per plasma, com a les particularitats del sistema experimental de dipòsit utilitzat en aquest treball.

La primera fa referència a la temperatura dels substrats. Com ja s'ha fet esment anteriorment, per l'opció que s'ha pres en el disseny del nostre reactor cara a tenir una gran versatilitat per a l'obtenció de diferents estructures i diferents gruixos de materials idèntics, ha calgut sacrificar el fet de tenir un bon contacte tèrmic de la paret calefactora amb els substrats. En el nostre cas, això no tindrà gaire importància ja que la temperatura de dipòsit no ha estat variada en cap de les multicapes dipositades, però sí que cal tenir present que la temperatura donada com a paràmetre tecnològic és segurament superior a la temperatura real dels substrats. De tota manera, aquesta temperatura tecnològica està bastant optimitzada per tal d'obtenir unes propietats del material acceptables [Asensi 1989].

Entre els factors que poden tenir una influència important en la temperatura real, es troben les diferents conductivitats tèrmiques per a cadascun dels gasos, les diferents conductivitats tèrmiques i els diferents gruixos dels substrats, que poden fer que la temperatura a la superfície sobre la que creixerà la capa sigui diferent de la superfície en contacte amb el calefactor, i, finalment, la possible influència del plasma en la temperatura real de la superfície dels substrats. És molt possible, encara que molt difícil de mesurar, que la temperatura de la superfície que està encarada al plasma es vegi incrementada per la presència d'aquest, encara que als nivells de potència RF amb que hem treballat aquest efecte sigui possiblement molt petit.

La segona consideració fa referència a les condicions de pressió i potència que s'han utilitzat i la seva influència en les velocitats de creixement dels materials (tan a nivell de

rapidesa com d'estabilitat d'aquestes velocitats).

En els plasmes de silà ha estat reportada l'existència de dos règims del plasma anomenats α i γ [Perrin *et al.* 1988]. Aquests dos règims del plasma, produeixen materials de característiques molt diferents, i també amb velocitats de creixement molt diferents. No és evident quin es el mecanisme que produeix aquests dos règims de plasma, i han estat reportades teories diferents, fins i tot, per uns mateixos autors [Perrin *et al.* 1988; Böhm i Perrin 1991]. El que sí pot esbrinar-se fàcilment és en quin règim ens trobem en cada cas, i com podem aconseguir treballar en un règim o en l'altre.

En el règim α dels plasmes de silà, les velocitats de creixement són molt més lentes, i sembla existir un bombardeig iònic sobre els substrats molt més considerable que en el cas del règim γ . Les condicions més adients per a obtenir aquest règim de plasma són les de baixes pressions (inferiors a 30 Pa). Per sobre d'aquestes pressions, es pot provocar fàcilment la transició cap al règim γ , on les velocitats de creixement seran molt més elevades i es reduirà el bombardeig iònic, amb la qual cosa les capes seran possiblement menys denses.

Una manera immediata de distingir quan s'està produint la transició α - γ és la mesura de la tensió d'autopolarització, ja que en el règim α és molt més elevada que en el γ . Una característica addicional del règim γ és la producció de pols en la cambra del reactor (fonamentalment en les parets més fredes).

El salt que es produeix en la velocitat de dipòsit quan es dona la transició α - γ és més important com més alta és la potència. Aquest fet produirà un problema important en el cas del dipòsit d'estructures multicapa, que obligarà a la selecció d'unes condicions de dipòsit que siguin estables i amb unes velocitats de creixement que no fluctuïn excessivament, amb petites variacions de la pressió o de la potència. Cal tenir present que tal com s'han dipositat les mostres, segons el procediment descrit a la figura II.12, sempre s'han obert i tancat algunes vàlvules i variat els fluxos durant el procés d'obtenció de les mostres. Aquestes accions sempre provoquen lleugeres variacions de pressió que, malgrat ser molt curtes en el temps, sempre poden provocar una transició en el plasma d'un règim cap a l'altre. Això no representa un problema excessiu quan estem a pressions prou extremades, però quan estem al voltant dels 30 Pa, és fàcil tenir els dos règims amb unes mateixes condicions de pressió i potència, només canviant l'adaptació de les impedàncies. Això ve motivat per l'existència de fenòmens d'histeresi observats en la proximitat d'aquesta transició [Perrin *et al.* 1988;

Böhm i Perrin 1991; Andújar *et al.* 1991]. Aquest fet pot provocar que en determinades condicions, les petites fluctuacions de la pressió que es produeixen per variacions en les consignes de flux o accionaments de vàlvules, ens treguin el plasma del règim inicial, sense que torni a aquest en restablir les condicions.

En la figura II.13 es mostren els comportaments de la pressió i de la tensió d'autopolarització a tres pressions diferents en encendre el plasma i apagar-lo dues vegades. Mentre que en el primer cas s'observa una ràpida transició cap al règim γ , en el segon aquesta es produeix de forma més lenta i al cap d'una estona d'haver-se mantingut el plasma en el règim α . En el tercer cas, a pressió més baixa, pot observar-se la ràpida estabilització de la pressió i de la tensió d'autopolarització en encendre el plasma, i el manteniment d'aquesta estabilitat al llarg del temps. Aquest comportament ve a defensar el mètode emprat per dipositar les multicapes amb una ocultació dels substrats front el mètode consistent en encendre el plasma i apagar-lo per intercanviar els gasos. En aquest darrer cas, una selecció poc adient de les condicions de dipòsit poden produir transitoris de pressió i d'autopolarització importants, dels quals en desconeixem quins efectes poden tenir en les interfícies.

Per tal d'obtenir multicapes amb una estructura periòdica ben definida i de gruixos prou petits, caldrà recórrer a velocitats de creixement lentes (de l'ordre d' 1 \AA/s), per la qual cosa s'ha optat per dipositar les mostres en el règim α i a pressions prou petites com per que les fluctuacions de pressió no alterin, almenys de forma permanent el règim del plasma. Això presentarà com inconvenient l'increment del bombardeig iònic de les mostres durant el seu creixement, amb les possibles conseqüències en la definició de les interfícies entre els materials. Aquest efecte s'ha intentat reduir al màxim treballant amb potències moderades, però arribant a una solució de compromís entre aquests paràmetres i el ritme de dipòsit, per tal que aquest no fos excessivament petit.

Finalment, un darrer aspecte de la tecnologia que cal esmentar és el referent a l'optimització del temps d'intercanvi dels gasos. El càlcul del temps de residència dels gasos en l'interior del reactor no resulta suficient per a optimitzar aquest temps d'intercanvi, tan sols dóna una cota inferior a aquest temps. El temps de residència depèn del volum de la cambra, del flux, de la pressió i de la temperatura del gas, i resultarà molt simple de calcular en una cambra com la del reactor. El que ja no és tan evident és com pot calcular-se el temps de residència dintre de les conduccions de gas cap a la cambra, degut a la geometria

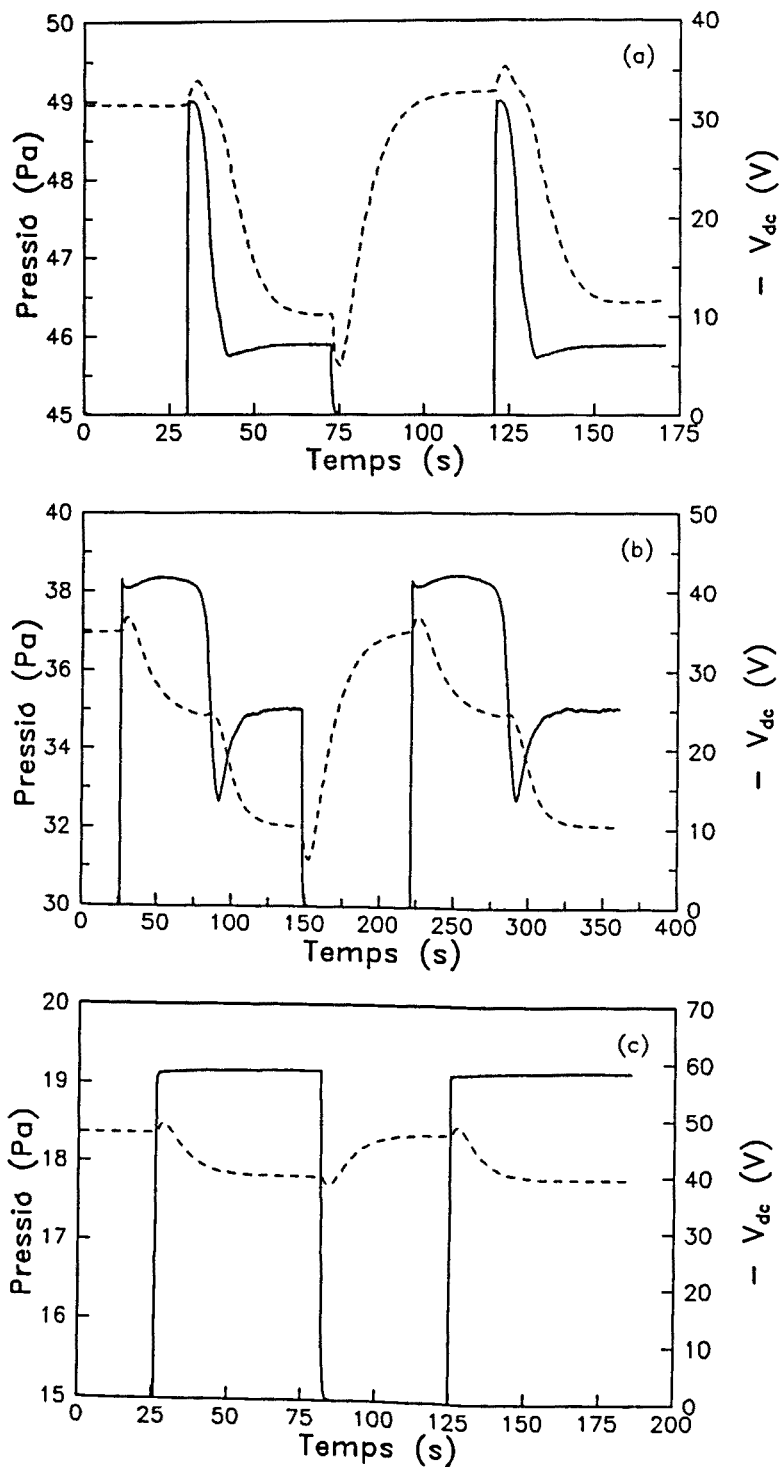


Figura II.13. Comportament de la pressió (línia trencada) i l'autopolarització (línia contínua) en dues enceses seguides del plasma, amb tres valors de la pressió inicial diferents i sempre la mateixa potència RF aplicada.

d'aquests tubs.

Per aquest motiu, el més efectiu és controlar la composició real del plasma

directament o indirecta per tal d'estar segurs que s'ha assolit la mescla desitjada. Existeixen diferents mètodes per a realitzar aquest control. El més directe és mesurar la composició amb un espectròmetre de masses, encara que per les pressions a que es treballa normalment durant el dipòsit, aquesta mesura es complicaria tècnicament, puix caldria utilitzar una cambra addicional amb un buit diferencial entre les dues per tal de poder mesurar alguna cosa amb l'espectròmetre.

Dos mètodes també força directes, encara que més senzills, consisteixen en analitzar la composició del plasma a través del seu espectre d'emissió en el visible i l'ultraviolat (espectroscòpia d'emissió òptica: OES), o a través de l'espectroscòpia infraroja d'absorció. Les úniques dificultats d'aquestes tècniques són la necessitat de finestres adients per a la radiació que es vol estudiar, i la dificultat de detecció dels senyals, ja que tots ells són molt febles.

Finalment, existeix una altra possibilitat, que encara que no tan directa és molt més simple: la mesura de l'autopolarització. El control d'aquest paràmetre permet veure quan la composició ha assolit el seu valor estable.

La figura II.14 mostra el comportament de la pressió i de la tensió d'autopolarització per a dos moments del dipòsit d'una multicapa. La primera gràfica correspon als instants inicials, quan els elèctrodes estan pràcticament nets (només s'ha dipositat una mica de material mentre s'estabilitzaven les condicions del dipòsit), i la segona quan ja es portaven dues hores de descàrrega (s'havien dipositat 22 bicapes). Durant tota la descàrrega s'han mantingut constants la secció de bombeig i la potència RF, i s'ha deixat l'adaptador d'impedàncies en mode manual i sense variar-lo.

Pot observar-se la influència del material que es va dipositant sobre els elèctrodes en els moments en que s'exposen els substrats al plasma. Pels llargs temps d'espera utilitzats, es diposita més material sobre la meitat del portasubstrats que no conté els substrats. Per aquest motiu, quan transcorre més temps de descàrrega va accentuant-se un salt important en l'autopolarització en exposar els substrats al plasma.

Els màxims i mínims que es produeixen de forma sobtada després del dipòsit de cadascun dels materials són deguts a l'obertura i tancament de vàlvules i a canvis en els fluxos consignats. A més d'aquestes variacions brusques, pot veure's com hi ha uns certs transitoris en canviar la composició un cop ja s'ha estabilitzat aquesta (quan la pressió es fa constant), essent aquests més llargs quan passem de la composició silà a silà + metà que en

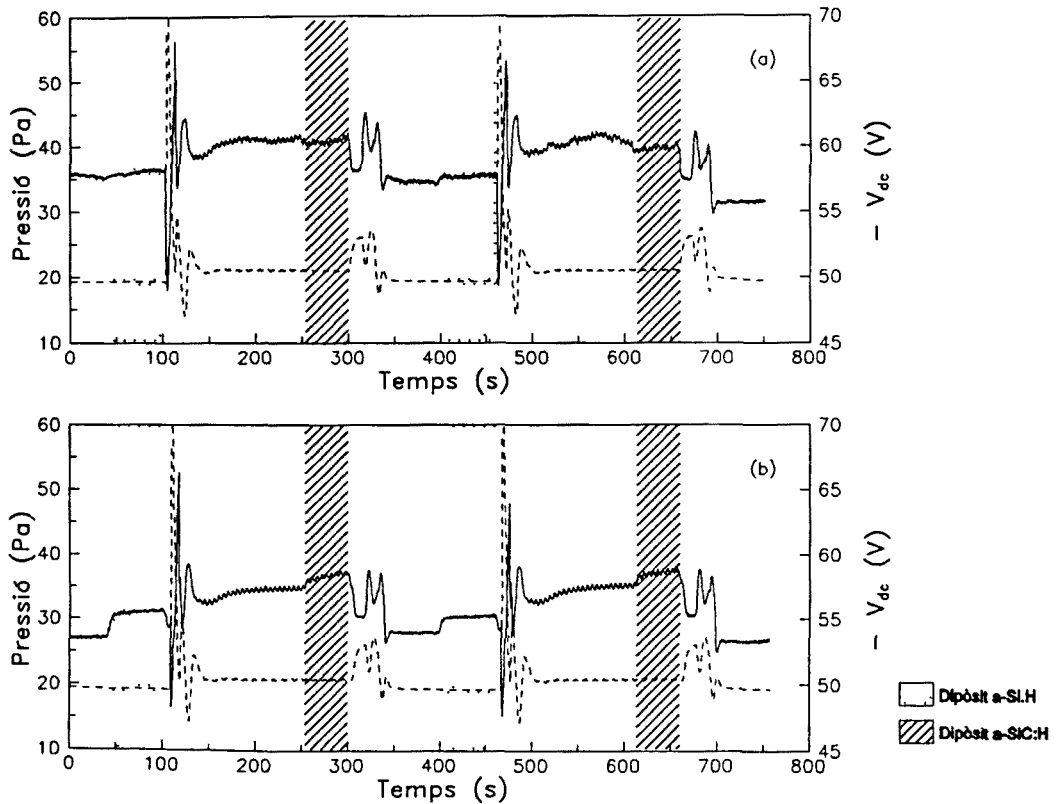


Figura II.14. Seguiment de la pressió (línia trencada) i de l'autopolarització (línia contínua) per al dipòsit de les bicapes 1 i 2 (a), i 23 i 24 (b).

el cas contrari.

Un altre fet destacable és el lligam que existeix entre la pressió i l'autopolarització, observant-se la disminució de l'autopolarització cada cop que hi ha una pujada de pressió per l'obertura d'alguna vàlvula o per un increment del flux a secció de bombeig constant.

Cal esmentar que les diferències subtils de pressió que s'aprecien entre el dipòsit de a-Si:H i el dipòsit de a-Si_{1-x}C_x:H (més elevada en aquest segon cas) poden ser degudes a una dificultat del control del flux de silà (puix el flux consignat era 1 sccm mentre que el rang del controlador de flux és de 0 a 100 sccm) que podria fer que el flux fos lleugerament diferent. Una altra possible explicació d'aquest fet és que la quantitat de material dipositat en la fase silà + metà és inferior i per tant, a secció de bombeig constant, la pressió mesurada en aquest cas serà més elevada.

Les petites fluctuacions que es poden apreciar tant en la pressió com en l'autopolarització quan hi ha flux de metà són provocades pel regulador de l'ampolla de metà, que no proporciona una sortida de pressió constant sinó que va variant periòdicament.

Aquestes variacions són parcialment eliminades pel controlador de flux de metà, però encara tenen una certa repercussió en la pressió en la cambra. De tota manera, per la velocitat i l'abast de les fluctuacions de pressió no creiem que tinguin cap influència en el dipòsit.

En tots els casos s'ha detectat que el temps necessari per a estabilitzar la fase silà + metà és més gran que el temps d'estabilització de la fase silà pur [Schwarz *et al.* 1991, Bertomeu *et al.* 1993], per la qual cosa el temps d'espera després d'una transició de silà pur cap a la mescla silà + metà sempre ha estat superior al de l'altra transició (aproximadament dos minuts front menys d'un minut). La durada d'aquest temps s'ha determinat a partir de seguir els valors de l'autopolarització fins que aquests recuperessin el valor inicial mesurat abans d'iniciar el dipòsit per a la fase gasosa corresponent.

Finalment, cal esmentar que els valors inicials de l'autopolarització, mantenint fixa la potència i la configuració de l'adaptador d'impedàncies, van disminuint sensiblement a mesura que es realitza el procés de dipòsit. Aquest fet és atribuïble al material que es va dipositant sobre els elèctrodes durant la descàrrega.

II.3.4. Multicapes realitzades

D'acord amb els objectius d'aquest treball, no s'ha pretès realitzar un estudi sistemàtic dels nombrosos paràmetres tecnològics que intervenen en el dipòsit del a-Si:H i dels seus aliatges, ni tampoc estudiar amb totes les tècniques de caracterització possibles les diferents sèries on es varien els paràmetres geomètrics d'una manera sistemàtica, ambdós punts de vista conduirien a una feina molt feixuga i a una gran quantitat de resultats amb la corresponent dificultat a l'hora de treure'n profit. Ans s'ha pretès fer un estudi de les propietats que podrien ser més interessants en aquests nous materials, i dipositar unes sèries de mostres en que s'intentessin posar en evidència aquestes propietats i facilitessin el cercar-ne el seu origen.

Per aquest motiu ens hem fixat en uns materials molt concrets i hem variat els paràmetres geomètrics per tal d'obtenir dos tipus de sèries:

- 1) Sèries de composició constant
- 2) Sèries de composició variable

En les sèries de composició constant, s'han mantingut sempre les composicions de cadascun dels materials i del total de l'estructura fixades, variant els gruixos de les capes

elementals i el nombre de bicapes de manera que la relació entre els gruixos de les dues capes elementals i el gruix total fossin constants.

En les sèries de composició variable, s'ha fixat el gruix total de l'estructura i el gruix de les capes elementals d'un dels dos materials, variant tant el nombre de bicapes com el gruix de l'altre material.

A la taula II.2 es detallen aquestes sèries amb els temps de dipòsit emprats per a cada capa elemental i el nombre de bicapes total. Sempre s'ha iniciat el dipòsit amb una capa de a-Si:H, per tant en les mostres en que el nombre de bicapes no sigui enter aquest fet indica que el dipòsit s'ha iniciat i s'ha acabat amb una capa de a-Si:H.

Per facilitar la identificació del tipus de sèrie (composició constant o variable) s'han emprat tres tipus de símbols:

- \square per a les sèries de composició constant,
- \square per a les sèries de composició variable amb el gruix de a-Si_{1-x}C_x:H fixat,
- \square per a les sèries de composició variable amb el gruix de a-Si:H fixat.

Les condicions de dipòsit dels materials emprats en les multicapes no han estat optimitzades excessivament en quant a qualitat del material, sinó que més aviat s'ha procurat seleccionar, en el cas del a-Si:H, un material de propietats prou acceptables, amb velocitats de creixement lentes i en un règim de plasma que fos estable. En el cas del a-Si_{1-x}C_x:H, les propietats elèctriques del material estan en un segon pla, i el que més ens interessa és obtenir un material amb una banda prohibida força diferent de la del a-Si:H, i amb unes condicions de plasma també estables.

Així, els paràmetres tecnològics de dipòsit dels materials etiquetats amb A, B, ..., a la taula II.2, que seran el que anomenarem materials de referència, es troben detallats a la taula II.3. Alguns d'aquests paràmetres han fluctuat lleugerament entre multicapes diferents realitzades amb uns mateixos materials de referència, i fins i tot en una mateixa multicapa, com ja hem esmentat pot haver-hi derives, fonamentalment de la tensió d'autopolarització, encara que sempre s'ha procurat corregir manualment l'adaptació d'impedàncies i la pressió per tal de mantenir les fluctuacions inferiors a un 5%.

Taula II.2. Descripció de les sèries de multicapes dipositades en aquest treball. A més del nombre de la sèrie, en la primera columna s'indica si la sèrie és de composició constant o variable amb el gruix que s'ha variat. Les altres columnes indiquen el temps de dipòsit per a cada capa elemental, el tipus de material emprat (vegeu taula II.3) i el nombre de bicapes.

Sèrie	Nom mostra	t_{Si} (s)	t_{SiC} (s)	a-Si:H	a-Si _{1-x} C _x :H	N. bicapes
1 FF	M91F19	120	15	A	A	40.5
	M90K15	245	25	A	A	20.5
	M90J19	495	50	A	A	10.5
	M90J11	995	105	A	A	5.5
2 FF	M91F11	10	60	B	B	100
	M91E13	20	60	B	B	80
	M91E31	45	60	B	B	60
	M91E17	95	60	B	B	40
	M91F03	195	60	B	B	25
	M91F04	395	60	B	B	15
3 FF	M92F20	75	10	B	B	80
	M92F21	75	50	B	B	60
	M92F23	75	125	B	B	40
	M92F19	75	350	B	B	20
4 FF	M91F07	45	45	A	C	64
	M91B08	95	95	A	C	32
	M91B12	195	195	A	C	16
	M91C01	395	395	A	C	8
	M91C15	795	795	A	C	4
5.1 FF	M92F27	45	55	B	B	80
	M92F25	90	110	B	B	40
	M92F281	220	330	B	B	15
5.2 FF	M92F29	45	50	B	D	80
	M92F26	90	105	B	D	40
	M92F291	220	320	B	D	15
5.3 FF	M92F30	45	45	B	E	80
	M92F28	90	100	B	E	40
	M92F301	220	310	B	E	15
5.4 FF	M92G02	45	40	B	F	80
	M92G01	90	95	B	F	40
	M92G011	220	305	B	F	15

Taula II.3. Paràmetres tecnològics del dipòsit dels diferents materials de referència emprats en l'obtenció de les multicapes del present treball.

Material	Tipus	Pressió (Pa)	Temper. (°C)	Potència (W)	Flux SiH ₄ (sccm)	Flux CH ₄ (sccm)	Autopol. (V)
a-Si:H	A	30	300	5	20	0	-43
	B	20	300	5	20	0	-56
a-Si _{1-x} C _x :H	A	30	300	5	10	10	-52
	B	20	300	5	1	19	-63
	C	30	300	5	1	19	-54
	D	20	300	5	5	15	-62
	E	20	300	5	10	10	-60
	F	20	300	5	15	5	-58

A més de les multicapes presentades a la taula II.2, s'han dipositat dues mostres més amb la intenció de realitzar amb elles caracteritzacions de tipus estructural, per tal que serveixin de test de resolució per a algunes de les tècniques, i a la vegada del propi sistema de dipòsit, veient quines són les possibilitats d'aquest en quant a gruixos mínims que es poden dipositar mantenint l'estructura d'apilament.

La primera d'aquestes mostres (M91D29) és una estructura multicapa constituïda per 10 bicapes amb els materials A tant per al a-Si:H com per al a-Si_{1-x}C_x:H, i amb gruixos de les capes elementals molt petits (10 s de dipòsit per cadascun dels materials, als que cal afegir el temps de gir del portasubstrats). Aquesta multicapa ha estat pensada per ser caracteritzada amb microscòpia electrònica de transmissió i per reflectometria de raigs X.

La segona mostra (M91H20) és una multicapa dipositada amb els materials B amb els gruixos de les capes elementals variables. S'ha partit d'un gruix elevat, fàcilment resoluble per diverses tècniques d'anàlisi de superfícies, i s'ha anat reduint a la meitat successivament fins arribar a gruixos controlats pràcticament pel temps de gir del portasubstrats, dipositant unes quantes bicapes en aquestes condicions, per a passar, posteriorment, a duplicar els gruixos fins arribar al gruix inicial. La mostra té un total de 17 capes de a-Si:H, i 16 de a-Si_{1-x}C_x:H. Així, per exemple, els gruixos de les capes de a-Si:H en aquesta multicapa segueixen la següent relació: 64:32:16:8:4:2:1:1:1:1:1:2:4:8:16:32:64. Aquesta multicapa ha estat pensada per ser caracteritzada per espectrometria de masses d'ions secundaris i per microscòpia electrònica de transmissió

II.4. REFERÈNCIES

- J.L. Andújar. Tesi doctoral. Universitat de Barcelona (1990).
- J.L. Andújar, E. Bertran, A. Canillas, C. Roch i J.L. Morenza. *J. Vac. Sci Technol. A* **9** (1991) 2216.
- J.M. Asensi. Treball d'investigació. Universitat de Barcelona (1989).
- N. Bernhard, M. Kirsch, R. Eigenschenk, M. Bollu, C. Wetzel, F. Müller i R. Schwarz. *Mat. Res. Symp. Proc.* **192** (1990) 237.
- J. Bertomeu. Treball d'investigació. Universitat de Barcelona (1990).
- J. Bertomeu, J.M. Asensi, J. Puigdollers, J. Andreu i J.L. Morenza. *Vacuum* **44** (1993) 129.
- C. Böhm i J. Perrin. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** (1991) 865.
- A. Canillas. Tesi doctoral. Universitat de Barcelona (1991).
- R.C. Chittick, J.H. Alexander i H.F. Sterling. *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 77.
- Y. Hazama, K. Yamada, S. Miyazaki i M. Hirose. *J. Non-Cryst. Solids* **114** (1989) 777.
- M. Hirose. A: "Hydrogenated Amorphous Silicon", Ed. J. I. Pankove. Part A. (Academic Press, Orlando 1984), p. 9.
- I. Honma, H. Komiyama i K. Tanaka. *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 1170.
- J. Kakalios. *Phil. Mag. B* **54** (1986) 199.
- M. Kawasaki, Y. Matsuzaki, K. Fueki, K. Nakajima, Y. Yoshida i H. Koinuma. *Nature* **331** (1988) 153.
- H. Koinuma, M. Kawasaki i K. Fueki. *Mat. Res. Symp. Proc.* **95** (1987) 387.
- D.H. Lowndes, D.B. Geohegan, D. Eres, S.J. Pennycook, D.N. Mashburn i G.E. Jellison. *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 1868.
- T.D. Moustakas. A: "Hydrogenated Amorphous Silicon", Ed. J. I. Pankove. Part A. (Academic Press, Orlando 1984), p. 55.
- S. Nishikawa, H. Kakinuma, T. Watanabe i K. Nihei. *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) 1141.
- J. Perrin, P. Roca i Cabarrocas, B. Allan i J.M. Friedt. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) 2041.
- S.M. Prokes i F. Spaepen. *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 234.

- J. Puigdollers. Treball d'investigació. Universitat de Barcelona (1991).
- T. Saitoh, S. Muramatsu, T. Shimada i M. Mitagaka. *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 678.
- R. Schwarz, T. Fisher, P. Hanesch, T. Muschik, J. Kolodzey, H. Cerva, H.L. Meyerheim i B.M.U. Scherzer. *Appl. Surf. Sci.* **50** (1991) 456.
- C. Serra. Tesi doctoral. Universitat de Barcelona (1991).
- H. Shirai, A. Tanabe, J. Hanna, S. Oda, T. Nakamura i I. Shimizu. *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) L537.
- J. Tauc, R. Grigorovici i A. Vancu. *Phys. Stat. Sol.* **15** (1966) 627.
- S. Tsuda, H. Tarui, T. Matsuyama, T. Takahama, S. Nakayama, Y. Hishikawa, N. Nakamura, T. Fukatsu, M. Ohnishi, S. Nakano i Y. Kuwano. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 28.
- M. Vergnat, G. George, A. Bruson, G. Marchal, P. Mangin i J.J. Demai. *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 4536.
- M. Vergnat, S. Houssaini, C. Dufour, A. Bruson, G. Marchal, P. Mangin, R. Erwin, J.J. Rhyne i C. Vettier. *Phys. Rev. B* **40** (1989) 1418.
- R.E. Vitturo i K. Weiser. *J. Non-Cryst. Solids* **77&78** (1985) 753.

Capítol III:
ESTRUCTURA DE LES MULTICAPES

III.1. INTRODUCCIÓ

Existeixen diverses qüestions prèvies a qualsevol estudi de les propietats d'estructures multicapa, que fan referència a la seva estructura. Moltes de les propietats que presenten les multicapes depenen en bona mesura de la perfecció de les interfícies i de la reproduïbilitat dels gruixos de les capes elementals al llarg de tota l'estructura, per això, abans de dur a terme qualsevol estudi de propietats òptiques o elèctriques cal avaluar l'estructura de la multicapa.

Una primera qüestió elemental que caldrà respondre és si realment s'ha obtingut una estructura d'apilament, és a dir, si s'ha aconseguit una estructura modulada en composició. L'altra qüestió més immediata és veure quina és aquesta composició, fent una avaluació de l'estequiometria dels materials que componen la multicapa.

Un segon pas serà el mesurar els gruixos, tant de l'estructura com de les capes elementals que la componen, mirant si aquests gruixos es mantenen en tota l'estructura o bé si hi ha algunes variacions.

Una altra qüestió a abordar serà com són les interfícies dins d'una multicapa. Cal tenir present que el pes de les interfícies en una multicapa pot ser molt important, podent arribar a ser aquestes qui governin el comportament de la multicapa més que la pròpia estructura periòdica. En aquest sentit caldrà estudiar les interfícies des del punt de vista químic, veient com varia la composició entre capes elementals per determinar si les interfícies són abruptes o no, o com pot influir l'existència d'interfícies entre dos semiconductors amorfs hidrogenats perquè sigui més important el contingut d'hidrogen en aquestes zones. També caldrà estudiar les interfícies des del punt de vista de la seva morfologia per determinar si aquestes són planes o suaus o bé presenten una certa rugositat.

En aquest capítol es presenten els resultats de les propietats composicionals i estructurals de les multicapes estudiades. La mesura de gruixos, que sovint es considera com un paràmetre tecnològic més, s'ha preferit situar en aquest capítol per la importància que té com a paràmetre geomètric en una multicapa. Les altres caracteritzacions portades a terme han estat l'espectroscòpia de fotoelectrons induïts per raigs X (XPS), l'espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier (FTIR), l'espectrometria de masses d'ions secundaris (SIMS), la microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i la reflectometria de raigs X (XRR).

III.2. CARACTERITZACIONS COMPOSICIONALS I ESTRUCTURALS

En primer lloc es presentarà una breu discussió sobre la problemàtica de la mesura dels gruixos en capes fines i, en concret, en estructures multicapa, ja que és un paràmetre que es troba a mig camí entre els paràmetres tecnològics i els estructurals. No s'entrarà a fons en les tècniques de caracterització que seran tractades posteriorment i només es pretindrà donar una visió global d'aquesta problemàtica.

A continuació, s'exposaran els resultats de les caracteritzacions composicionals i estructurals, seguint com a criteri d'ordre el presentar en primer lloc els resultats de tècniques que són purament composicionals (XPS), per anar passant a les tècniques que ja ens donen una informació tant composicional com estructural (FTIR i SIMS), i acabar amb les tècniques que caracteritzen fonamentalment l'estructura de les multicapes (TEM i XRR).

III.2.1. Mesura de gruixos

La mesura de gruixos en capes fines és un dels problemes més importants, tant per la dificultat que suposa, com per la importància del paràmetre gruix a l'hora de determinar moltes de les propietats.

En el cas d'estructures multicapa, no n'hi haurà prou amb la mesura del gruix total, sinó que caldrà mesurar, a més, els gruixos de cadascuna de les capes elementals que formen l'estructura.

Per a realitzar les mesures de gruixos en les multicapes d'aquest treball, s'han emprat diferents tècniques. N'hi ha algunes que permeten fer mesures del gruix total de l'estructura i, a partir d'aquest, inferir el gruix de cada bicapa. Existeixen altres tècniques que permeten obtenir el gruix de cada bicapa de forma directa, i, fins i tot, el gruix de cada capa per separat.

Una dificultat, sempre present a l'hora de comparar els gruixos d'una mateixa mostra mesurats amb diferents tècniques, serà la necessitat d'utilitzar substrats diferents segons la tècnica, la qual cosa sempre comportarà la incertesa sobre si les velocitats de creixement del material són les mateixes independentment del tipus de substrat o no. Malgrat ser prou plausible el pensar que no han de dependre excessivament del substrat, ja que, en tractar-se d'estructures multicapa, un mateix material acaba creixent sempre sobre un mateix substrat

(el material anterior), hi ha un efecte inevitable que és la possible diferència de la temperatura en la superfície dels diferents substrats depenent dels seus gruixos i de les seves conductivitats tèrmiques.

Una altra dificultat en la mesura dels gruixos de les bicapes a partir del gruix total serà que haurem de fer la hipòtesi que les velocitats de creixement dels materials no han canviat al llarg de tot el procés de dipòsit, cosa no sempre evident (vegeu la discussió sobre la deriva de l'autopolarització a l'apartat II.3.3).

La primera tècnica que s'ha utilitzat per a obtenir una estimació del gruix total de l'estructura és la mesura amb un perfilòmetre Dektak 3030 de les alçades dels esglaons que s'obtenen en els extrems dels substrats (pel mecanisme de subjecció dels substrats, sempre queda una zona lliure de la influència del plasma en els extrems dels substrats on no es diposita material i que pot ser utilitzada per a la mesura dels gruixos).

Una altra tècnica, també basada en els esglaons que es formen als extrems de la mostra, és el mètode interferomètric de Tolanski [Eckertová 1986]. Aquest mètode consisteix en mesurar els desplaçaments de les interferències que es produeixen en il·luminar la superfície de la mostra amb llum monocromàtica. Les interferències es produeixen per la presència d'una làmina semitransparent lleugerament inclinada en la superfície de la mostra (vegeu figura III.1a). En la zona de l'esglaó hi haurà una diferència de camins òptics entre la llum reflectida a la superfície de la mostra i la llum reflectida a la superfície del substrat, provocant el desplaçament de les franges d'interferència (vegeu figura III.1b).

Amb un microscopi òptic i un ocular amb micròmetre, hom pot mesurar el gruix de la mostra a partir de la distància entre franges (L) i la desviació que experimenta una franja en l'esglaó (x), amb l'expressió:

$$d = \frac{x}{L} \frac{\lambda}{2} \quad (\text{III.1})$$

on λ és la longitud d'ona emprada (en el nostre cas el doblet groc del sodi: 5890 i 5896 Å).

Per a una correcta aplicació d'aquesta tècnica, per al tipus de mostres amb que hem treballat, cal metal·litzar prèviament la zona de l'esglaó per tal d'evitar problemes amb diferències dels coeficients de reflexió de la capa i del substrat ocasionats per diferents valors dels índexs de refracció.

Tèdicament, tant les mesures amb el perfilòmetre com les mesures amb el mètode

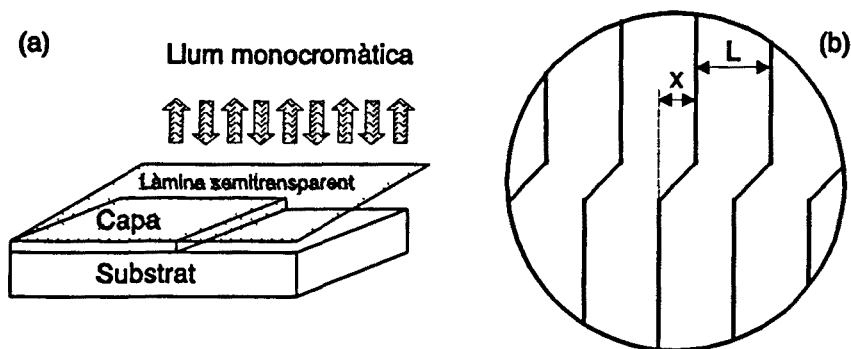


Figura III.1. Esquema de la geometria utilitzada en el mètode interferomètric de Tolanski (a). Patró d'interferències que s'observa a través del microscopi òptic.

interferomètric de Tolanski permeten una resolució molt bona a l'hora de determinar el gruix de la multicapa. Malauradament, existeixen altres dificultats alienes a les tècniques de mesura, com són la manca d'esglaons ben definits. Amb les dues tècniques sempre s'acaben obtenir unes platges suaus en els extrems de la mostra, i que, a més, moltes vegades no semblen estabilitzar-se tendint a un paral·lelisme de la superfície del substrat i de la superfície de la multicapa, sinó que sembla que el gruix de la multicapa va creixent a mesura que ens desplaçem cap al centre del substrat (vegeu figura III.2).

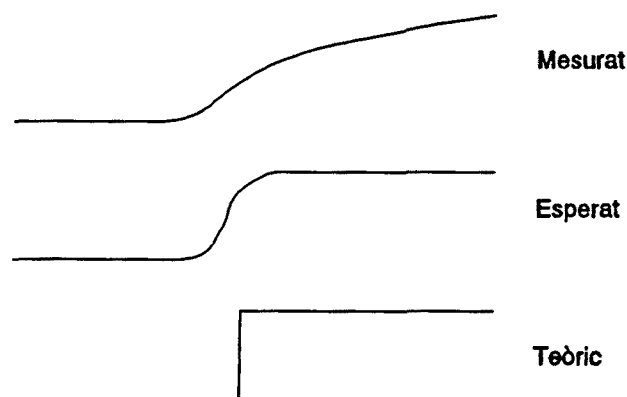


Figura III.2. Esquema de la forma dels esglaons que es detecten amb les mesures de gruix amb perfilòmetre i amb el mètode interferomètric de Tolanski.

L'origen d'aquestes dificultats en l'obtenció dels esglaons és la mateixa tècnica de dipòsit. Degut a utilitzar un plasma per a la preparació de les mostres, i per la forma d'estar subjectes les mostres dintre de la cambra del reactor (vegeu figura II.9) i tractar-se d'un portasubstrats metàl·lic, mentre que els substrats són, en general, aïllants, el plasma està pertorbat en la zona d'unió entre el substrat i el portasubstrats. Aquest problema, solucionable si hom fes un perfil de la mostra d'extrem a extrem (la qual cosa permetria veure, a més, com és la zona pertorbada als extrems i com són d'inhomogènies les mostres), es veu agreujat per la curvatura dels substrats degut a efectes de tensió de la capa o del sotmetiment del substrat a una temperatura elevada abans i durant el dipòsit (vegeu figura III.3). De fet aquesta curvatura del substrat ha estat aprofitada per alguns autors [Wanlu i Kejun 1989] com a mesura dels esforços interns de les multicapes.

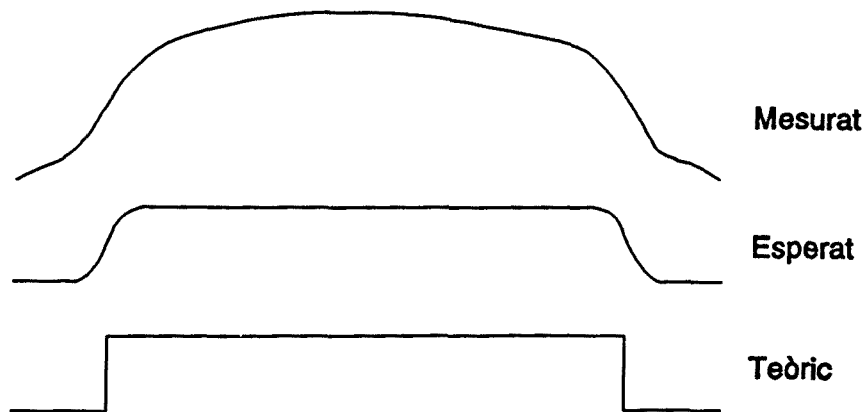


Figura III.3. Forma dels perfils transversals de tota una mostra detectats en les mesures amb perfilòmetre. A més de les platges en els esglaons, pot observar-se la curvatura del substrat.

Una altra tècnica que permet la mesura del gruix de forma directa és la microscòpia electrònica de transmissió (TEM). Aquesta tècnica permet fer estimacions prou aproximades del gruix total i, per la resolució que permet, fins i tot poden mesurar-se els gruixos de cadascun dels materials. Aquesta tècnica, així com els resultats que amb ella s'han obtingut, serà analitzada més detalladament més endavant. Cal avançar però que hi haurà sempre, a més dels problemes de calibració del microscopi, la dificultat de saber si la secció de mostra observada és perfectament perpendicular a la direcció d'observació, tant per la manera de realitzar el tall transversal de la mostra com per l'orientació del pla seccionat.

Finalment la darrera tècnica emprada per a mesurar els gruixos de les multicapes han estat les mesures òptiques. Pel fet de tenir una estructura aire/substrat/multicapa/aire, i degut

a les diferències d'índex de refracció entre el substrat i els materials de les multicapes, es produiran interferències múltiples en incidir llum monocromàtica sobre les mostres, bé sigui en la llum reflectida o en la transmesa.

S'han englobat dintre d'aquestes tècniques òptiques la reflectometria de raigs X, que pel seu rang de longituds d'ona permetrà, a més d'avaluar el gruix total, mesurar el gruix de cada capa, la espectroscòpia infraroja, i la espectroscòpia de transmissió òptica.

Les úniques diferències que existeixen entre aquestes tècniques, respecte a la mesura de gruixos, són només els diferents valors dels índexs de refracció segons la regió de l'espectre electromagnètic, i la possibilitat de la tècnica de ser sensible o no als gruixos de les capes elementals segons l'ordre de magnitud de les longituds d'ona. Així, amb raigs X, de longituds d'ona típicament de l'ordre d'alguns Å, podrem arribar a obtenir informació sobre les capes elementals, de l'ordre d'algunes desenes d'Å. Per contra, amb radiació infraroja, de longituds d'ona de l'ordre de 10^3 cm serà impossible el treure informació directa de gruixos tan petits com els típics de les bicapes elementals, i podrem aplicar teories de medis efectius per a relacionar els paràmetres òptics de la multicapa amb els paràmetres òptics dels materials que la formen. Caldrà tenir present en cada cas les altres possibles interaccions pròpies de cada radiació en particular amb la matèria.

Alguns dels problemes més importants que es presenten en totes les mesures òptiques dels gruixos, venen ocasionats per la difícil separació del gruix i de l'índex de refracció, que normalment apareixen en tots els termes interferomètrics com a producte. Un altre problema que es pot presentar a l'hora de interpretar els resultats d'alguna d'aquestes tècniques és conseqüència de les possibles inhomogeneïtats de la mostra en la zona en que incideix la llum. Depenent del tamany del feix, és molt probable que la mostra no sigui del tot homogènia en gruix (pels mateixos arguments ja esmentats en parlar de la problemàtica dels esglaons), dificultant força el poder treure un valor del gruix a partir dels espectres que s'obtenen.

Un darrer recurs per a obtenir els gruixos de una multicapa, és basar-se en els ritmes de dipòsit dels dos materials mesurats a partir de capes separades de cadascun d'ells. Això comporta la suposició que les velocitats de creixement no es veuen afectades en els instants inicials del creixement d'un material, puix per a cada material estem constantment iniciant el seu creixement, la qual cosa implicaria que no existeix un procés inicial de nucleació i de coalescència en el creixement de cada capa elemental, o, com a mínim, que aquests processos

son molt curts. Aquesta afirmació sembla prou acertada si pensem en l'estructura força semblant que deuen tenir els dos materials amorfs, la qual cosa portaria a imaginar el procés de creixement com un procés homogeni, tret, potser, de les etapes inicials de creixement sobre el substrat. De fet, la concordància prou bona entre els ritmes de dipòsit obtinguts quan es creix el material sol i els que s'obtenen de mesures dels gruixos de les multicapes, semblen indicar que no hi ha diferències apreciables dintre del marge d'error en que ens movem.

A la figura III.4 i a la taula III.1 es mostren els resultats de les mesures de gruixos de les mostres de la sèrie 2 amb tres tècniques diferents (XRR, TEM i perfilòmetre) [Bertomeu *et al.* 1993].

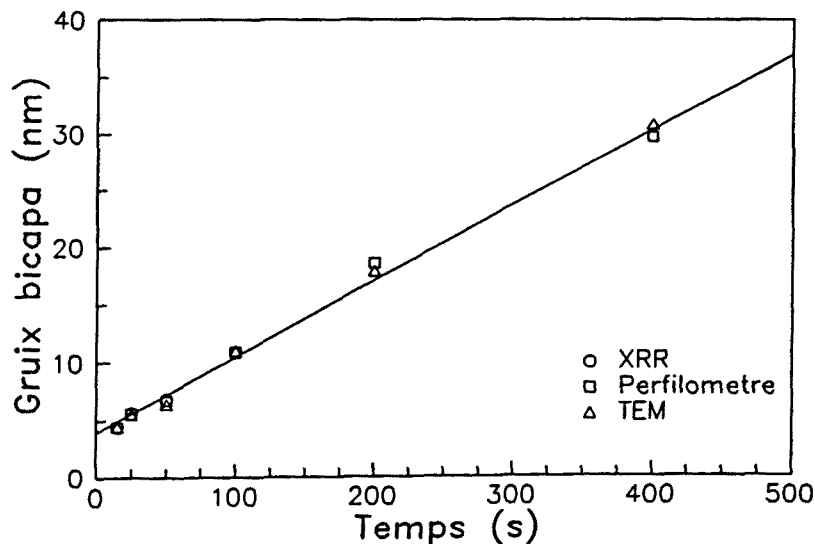


Figura III.4. Càlcul de les velocitats de dipòsit dels dos materials a partir del gruix de la bicapa mesurat amb tres tècniques. De l'ajust s'obtenen uns valors de 0.68 i 0.57 Å/s per al a-Si:H i per al a-SiC:H respectivament.

L'acord entre els resultats de les diferents tècniques és prou bo, i no sembla existir cap diferència sistemàtica entre les mesures depenent de la tècnica, deguda a que s'han emprat substrats diferents per a cadascuna d'elles. Per tant, tot i l'error important que hi pot haver en algunes de les mesures, tot sembla indicar que no hi ha una diferència apreciable entre les velocitats de creixement segons el substrat.

A partir de les mostres d'aquesta sèrie s'ha pogut calcular la velocitat de dipòsit de cada material, aprofitant que el gruix de la capa de a-Si_{1-x}C_x:H era nominalment constant per a totes les mostres. L'ajust dels gruixos mesurats per a aquesta sèrie ens dóna els valors de

les velocitats de dipòsit, obtenint per al a-Si:H un valor de 0.68 Å/s i per al a-Si_{1-x}C_x:H, 0.57 Å/s. Aquests valors són molt propers als 0.70 i 0.54 que s'havien obtingut per als dos materials per separat. Les diferències no són prou significatives com per a pensar que hi ha alteracions importants de les velocitats de creixement en una multicapa respecte dels valors de les velocitats de creixement del material en volum.

Taula III.1. Paràmetres geomètrics de les multicapes de la sèrie 2, gruixos esperats de les velocitats de dipòsit dels dos materials i gruixos de les bicapes elementals mesurats per XRR, TEM i mesures del gruix total amb un perfilòmetre. t_i es el temps de dipòsit de cada capa de a-Si:H (per a les capes de a-Si_{1-x}C_x:H el temps de dipòsit es de 60 s).

Mostra	t_i (s)	Nombre de bicapes	Gruix esperat (nm)	Gruix mesurat (nm)			
				XRR	TEM	Perfilòmetre	
						Bicapa	Total
M91F04	395	15	31.5	*	30.8	29.7	445
M91F03	195	25	17.5	*	17.9	18.6	464
M91E17	95	40	10.5	10.9	11.0	10.9	437
M91E31	45	60	7.0	6.8	6.4	6.7	400
M91E13	20	80	5.3	5.6	5.5	5.6	445
M91F11	10	100	4.3	4.4	4.4	4.4	440

* No mesurat

Cal considerar, a més, que en els temps nominals de dipòsit en una multicapa sempre hi ha l'error degut del temps de gir del portasubstrats, que encara que està estimat en 5 ± 0.5 s, pot produir errors significatius quan el temps de dipòsit d'alguna de les capes elementals sigui molt curt.

Els gruixos que s'han utilitzat al llarg d'aquest treball es presenten en la taula III.2 i són un promig dels diversos valors que s'han obtingut amb les diferents tècniques amb que s'ha caracteritzat una mateixa mostra. Cal tenir present que en alguns casos només s'ha utilitzat com a criteri el valor que hom podia esperar de les velocitats de dipòsit del material i les mesures amb perfilòmetre, mentre que en altres s'han contrastat els resultats de diferents tècniques, amb un acord prou bo com s'ha vist en la taula III.1.

Taula III.2. Gruixos de les capes elementals, nombre de bicapes i gruix total per a totes les sèries de multicapes emprades en aquest treball. Alguns dels gruixos han estat contrastats amb diverses tècniques, mentre que altres s'han estimat a partir dels resultats de mesures del gruix total i de l'experiència amb les velocitats de creixement dels materials.

Sèrie	Nom mostra	d_{Si} (Å)	d_{SiC} (Å)	N. bicapes	d_{total} (μm)
1 FB	M91F19	150	15	40.5	0.68
	M90K15	300	35	20.5	0.70
	M90J19	580	55	10.5	0.69
	M90J11	1050	105	5.5	0.67
2 FB	M91F11	7	37	100	0.44
	M91E13	18	37	80	0.44
	M91E31	30	37	60	0.40
	M91E17	73	37	40	0.44
	M91F03	147	37	25	0.46
	M91F04	263	37	15	0.45
3 FB	M92F20	55	9	80	0.51
	M92F21	55	32	60	0.52
	M92F23	55	75	40	0.52
	M92F19	55	205	20	0.52
4 FB	M91F07	57	49	64	0.68
	M91B08	111	99	32	0.67
	M91B12	225	200	16	0.68
	M91C01	410	380	8	0.63
	M91C15	890	790	4	0.67
5.1 FB	M92F27	30	35	80	0.52
	M92F25	60	67	40	0.51
	M92F281	156	195	15	0.53
5.2 FB	M92F29	30	34	80	0.51
	M92F26	60	72	40	0.53
	M92F291	156	206	15	0.54
5.3 FB	M92F30	30	39	80	0.55
	M92F28	60	80	40	0.56
	M92F301	156	200	15	0.53
5.4 FB	M92G02	30	36	80	0.53
	M92G01	60	68	40	0.51
	M92G011	156	205	15	0.54

III.2.2. Espectroscòpia de fotoelectrons induïts per raigs X (XPS)

Aquesta tècnica ens ha permès la determinació de la composició dels aliatges utilitzats en les multicapes $a\text{-Si:H}/a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, ja que és una de les poques tècniques d'anàlisi superficial que permeten determinar la concentració d'aquest material. Malgrat ser una tècnica amb interessants aplicacions potencials per a l'estudi de les interfícies i per a l'estudi de les bandes de valència dels materials implicats en una multicapa, l'escàs temps transcorregut des que s'ha instal·lat el sistema i el període de posta a punt han fet que els resultats que es presenten en aquest treball siguin només corresponents a mesures de composició dels aliatges, i no s'hagi pogut realitzar cap estudi a fons sobre les interfícies o sobre l'alineament de les bandes de valència.

III.2.2.1. Principi de la tècnica

L'espectroscòpia de fotoelectrons induïts per raigs X (XPS) és una tècnica d'anàlisi superficial basada en l'efecte fotoelèctric, que permet determinar la composició sempre i quan els elements a detectar siguin presents en la mostra en concentracions superiors a un 0.1 %.

La tècnica consisteix en detectar els electrons provinents d'una mostra quan sobre aquesta s'hi fa incidir radiació X. Els electrons que es detecten són els que han estat arrencats dels nivells més profunds dels àtoms presents en el material, i, per això, la determinació precisa de l'energia amb que surten permet identificar els elements que componen la mostra, puix les energies dels electrons de les capes internes són característics de cada àtom.

Per altra banda, els electrons que es detecten provenen d'una capa molt superficial (inferior a 20 Å). Això representa un inconvenient quan es vol treure informació del volum, ja que sovint la composició a la superfície pot estar afectada per capes d'òxids o altres contaminants habituals en l'atmosfera. Per aquest motiu, els aparells de XPS porten incorporat normalment un canó d'ions que permet erosionar la mostra.

La independència de la sonda (la radiació X) respecte de l'agent que erosiona la mostra (els ions), fa que aquesta tècnica sigui molt adient per a l'estudi de interfícies, ja que es pot interrompre sempre que es vulgui el bombardeig iònic per a obtenir informació d'una

profunditat determinada.

Un avantatge d'aquesta tècnica sobre altres, que també permeten determinar la composició (com per exemple, l'espectroscòpia de masses d'ions secundaris), és que els resultats són fàcilment quantificables, ja que malgrat hi ha influència de l'entorn químic en l'energia dels fotoelectrons, aquesta dependència és pot modelitzar de forma relativament senzilla, la qual cosa permet a la vegada quantificar i treure informació de l'entorn químic.

Els espectres que s'obtenen de l'anàlisi amb XPS donen el nombre d'electrons detectats per unitat de temps en funció de l'energia dels electrons, i presenten una sèrie de línies espectrals corresponents als diferents nivells atòmics dels elements presents en la mostra. Aquestes línies són en realitat gaussianes degut a l'eixamplament que provoca la mateixa amplada de la radiació incident i la indeterminació en els nivells atòmics. A partir de les àrees dels pics de l'espectre, hom pot extreure quantitats relatives d'àtoms diferents en una mateixa mostra.

La probabilitat d'ionització és proporcional a la secció eficaç (σ) i a la concentració volúmica de l'element (N), que, en general, dependrà de la profunditat (z). Si se suposa que l'emissió es isotropa, el transport cap a la superfície es realitzarà seguint una llei d'atenuació exponencial, funció del recorregut lliure mig inelàstic (λ) i de la distància recorreguda ($z/\cos\theta$), on z és la profunditat de l'àtom emissor i θ l'angle de col·lecció de l'analitzador [Langeron 1988]. La probabilitat que un electró d'energia E sigui col·lectat per l'analitzador vindrà donada per una funció de transmissió $T(E)$.

Així, el senyal detectat pot relacionar-se amb la concentració d'un determinat element químic per la següent expressió:

$$I = A \sigma T(E) \int_0^{\infty} N(z) e^{-\frac{z}{\lambda \cos\theta}} dz \quad (\text{III.2})$$

on A és una constant que inclou altres factors de proporcionalitat. El valor d' A pot suposar-se constant per a tots els pics d'un mateix espectre i per a espectres realitzats sota les mateixes condicions.

Per a una mostra homogènia en profunditat, $N(z)$ serà constant i llavors l'expressió III.2 podrà integrar-se:

En aquest cas només restarà conèixer la funció de transmissió del detector i la secció

$$I = A \sigma T(E) \lambda N \cos \theta \quad (\text{III.3})$$

eficaç per poder realitzar quantificacions dintre d'un espectre, puix els altres termes són constants. Si es defineix el factor de sensibilitat atòmica (ASF), que inclou la secció eficaç (σ), i les dependències en energia de la funció de transmissió ($T(E)$) i del recorregut lliure mig (λ), hom podrà quantificar la composició a partir de quocients entre les àrees dels diferents pics ponderades per aquest factor.

En les mostres de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, els pics més destacables són els que es troben detallats a la taula III.3. S'hi inclouen els d'oxigen i d'argó, puix també hi poden ser presents en un espectre, per la presència d'òxid en la superfície o per l'atac realitzat amb ions d'argó.

Taula III.3. Energies d'enllaç d'alguns dels orbitals del carboni, oxigen, silici i argó (en negreta s'indiquen els valors de les línies més característiques) [Robinson 1991]. Aquests valors es poden veure modificats lleugerament segons l'entorn químic de l'element.

Element	Z	Energia d'enllaç (eV)					ASF(*)
		1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s	
C	6	287					0.205
O	8	531	23				0.63
Si	14		153	103	102		0.17
Ar	18		319	243	241	22	0.42

(*) Factor de sensibilitat atòmica: Inclou la secció eficaç, i la dependència en energies de la funció de transmissió del detector ($T(E)$) i el recorregut lliure mig (λ).

La mesura dels electrons emesos amb molt baixa energia (entre 0 i 20 eV) permeten obtenir informació sobre els electrons que són arrencats de nivells molt poc profunds, corresponents a la banda de valència. Encara que, per les altes energies emprades en l'excitació (de l'ordre del keV), el nombre d'electrons detectats en aquest rang d'energia resultarà molt petit i la mesura no serà tan fiable com les que es puguin realitzar utilitzant una radiació menys energètica, com és el cas de la UPS.

III.2.2.2. Experimental

Les mesures de XPS s'han realitzat en un espectroscopi Perkin Elmer PHI 5500 ESCA System que es troba als Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona.

Aquest sistema consta d'un sistema d'ultra-alt buit, de dos fonts de raigs X amb anticàtodes d'alumini i de magnesi, que utilitzen les línies Al K_{α} (1486.7 eV) i Mg K_{α} (1253.6 eV), un canó d'ions d'argó per erosionar la mostra, un analitzador de tipus hemisfèric, i un portamostres que permet desplaçaments i rotacions en totes direccions. Les mostres s'introdueixen en una cambra prèvia d'alt buit abans d'entrar-les a la cambra d'ultra-alt buit.

Entre els paràmetres més importants que es poden variar per a l'estudi de composicions tenim l'angle de sortida dels electrons, la resolució en energia del detector i els paràmetres propis de l'atac amb argó.

El sistema està tot controlat per un ordinador, que permet a més l'anàlisi dels resultats amb un software propi. Per a la determinació de les composicions, hom pot fer una primera estimació a través de la mesura de les alçades dels pics en una escombrada general de la mostra amb molt poca resolució energètica. Per obtenir resultats més fiables, cal fer escombrades, amb més resolució, de les zones on hi ha els pics que ens interessaran.

La determinació de la composició dels aliatges silici-carboni presenta un problema important i és la presència del carboni en l'atmosfera com un dels contaminants més habituals. Cal afegir, a més, la formació de capes d'òxid superficial que afecten als pics del silici. Caldrà doncs, fer un atac previ de la superfície de la mostra amb el canó d'ions, encara que això podrà afectar a l'estequiometria de la superfície que serà analitzada.

Per aquest motiu, el mètode de quantificació que s'ha adoptat per determinar les composicions en les nostres mostres, s'ha basat en deconvolucionar totes les contribucions possibles als pics detectats en les mostres sense atacar. Després l'atac, s'ha mirat quines d'aquestes contribucions desapareixen, prenent com a valors correctes de les àrees dels pics per al càlcul de la composició, els de les contribucions superficials abans d'atacar que no desapareixen amb l'atac. Les contribucions que han desaparegut s'han atribuït a contaminació superficial.