



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

III.2.2.3. Determinació de la composició dels aliatges

A les figures III.5 i III.6 poden veure's els espectres de dues mostres corresponents als materials emprats en la sèrie 4, abans de realitzar cap atac. Pot observar-se l'alçada dels pics d'oxigen i de carboni deguts a la contaminació superficial de les dues mostres. En la mostra de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ (figura III.6), la presència de carboni és molt més acusada que en l'altre cas, per existir, a més de la contribució de contaminació superficial, una quantitat important de carboni en la mostra.

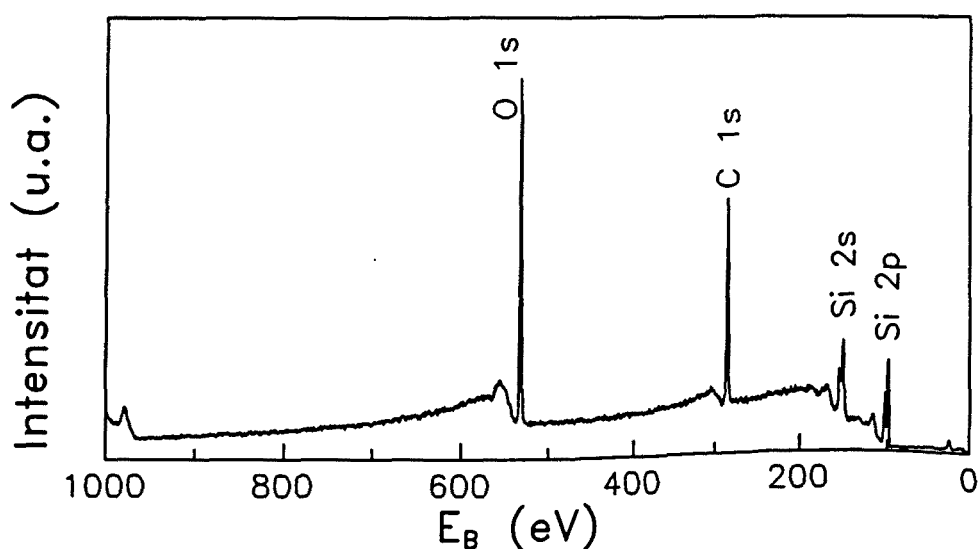


Figura III.5. Espectre de XPS d'una mostra de $a\text{-Si:H}$ (material corresponent a la sèrie 4).

Una primera estimació de la composició de les mostres es podria obtenir simplement a partir de les alçades dels pics ponderades pels factors de sensibilitat atòmica, encara que els valors que s'obtidrien podrien induir a errors importants.

La manera més correcta de realitzar la quantificació consisteix no en mirar les alçades, sinó les àrees, per la qual cosa cal realitzar espectres de les zones dels pics amb una resolució més elevada (energia de pas més baixa). Caldrà, a més, determinar quines contribucions són degudes a la superfície i quines al volum. El mètode emprat és l'abans esmentat de quantificar amb el pic de la mostra sense atacar, però sense considerar les contribucions que desapareixen en atacar la mostra.

A les figures III.7 i III.8 es presenten les evolucions dels diferents pics de les mateixes mostres en realitzar l'atac amb ions d'argó. Pot observar-se en les dues mostres

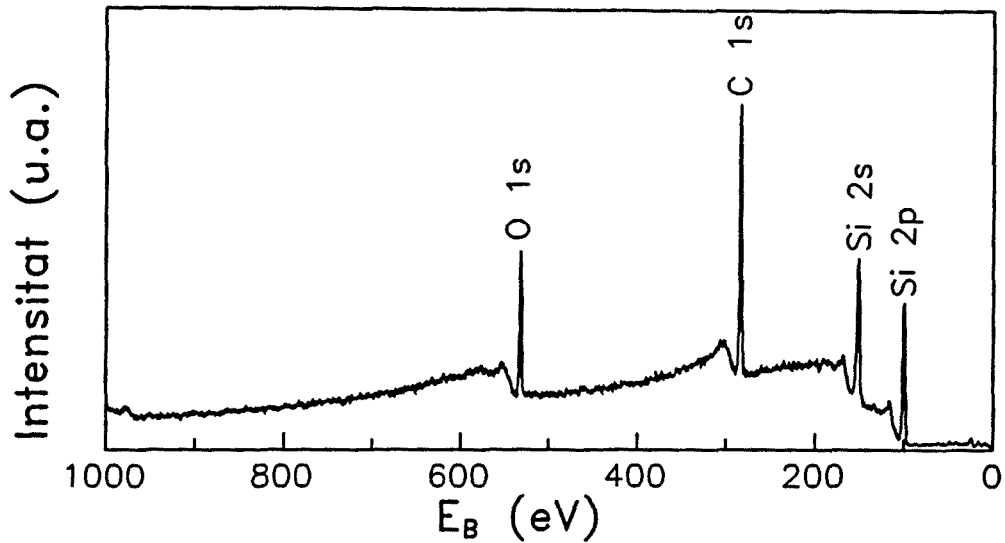


Figura III.6. Espectre de XPS d'una mostra de a-Si_{1-x}C_x:H (material corresponent a la sèrie 4).

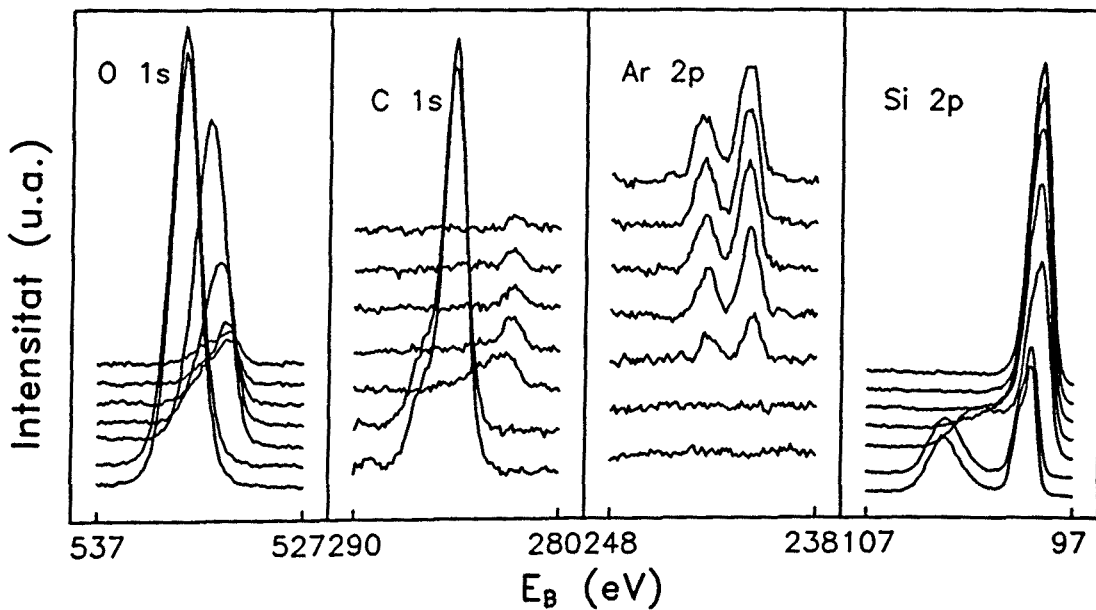


Figura III.7. Evolució dels pics de XPS al llarg de 7 cicles d'atac d'una mostra de a-Si:H (material corresponent a la sèrie 4).

com, a mesura que es va atacant la mostra, la presència d'argó no és menyspreable.

A més de la incorporació d'argó a la matriu, un altre tret destacable és la reducció de l'oxigen en la mostra a mesura que es va penetrant en ella, desapareixent pràcticament del tot en la mostra de a-Si:H, mentre que a la de a-Si_{1-x}C_x:H encara hi resta una contribució

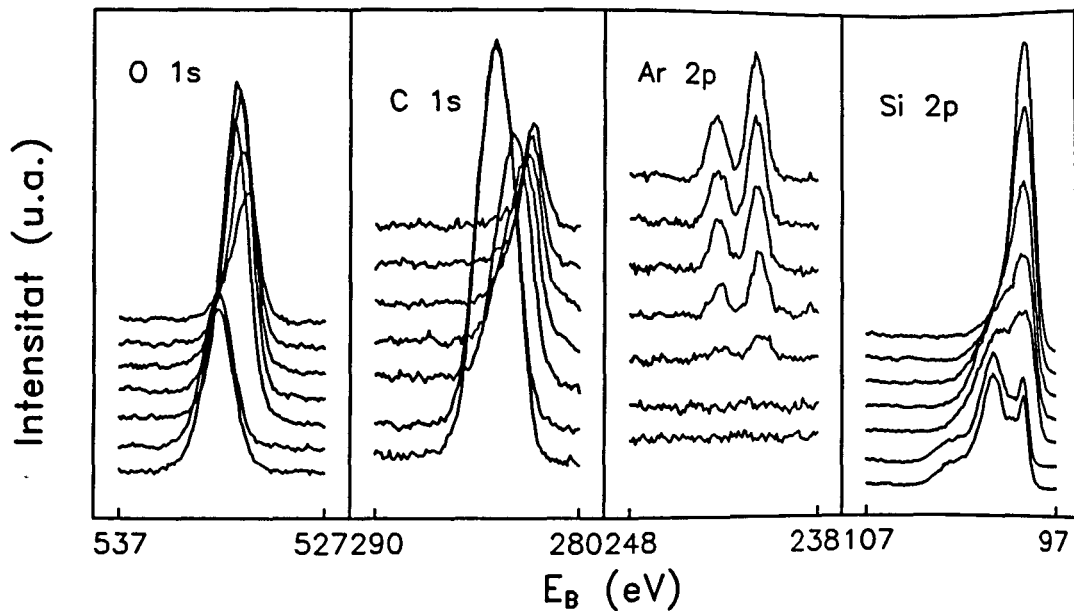


Figura III.8. Evolució dels pics de XPS al llarg de 7 cicles d'atac d'una mostra de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ (material corresponent a la sèrie 4).

important. Aquest fet l'hem atribuït a que en les mostres de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ amb un contingut de carboni important, l'estructura de la capa és molt porosa, afavorint la incorporació d'oxigen, cosa ja reportada per altres autors [Arce *et al.* 1989] i evidenciada en les mateixes mostres amb la tècnica d'espectroscòpia de desorció tèrmica (TDS) [Maass *et al.* 1993].

Finalment cal destacar les diferències en els pics de carboni i de silici a mesura que ens endinsem en la mostra, tant pel que fa a la posició del pic com a la forma. Això es degut a les variacions en l'entorn químic que es produeixen en la superfície per la presència de contaminants superficials. Pot observar-se una diferència important en l'amplada del pic de silici entre les dues mostres, essent molt més ample en la mostra de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ per la contribució dels àtoms de silici enllaçats al carboni.

A la figura III.9 es presenten els resultats de concentració de carboni en funció de la dilució amb metà de la fase gasosa per a una sèrie de mostres de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ obtingudes a 30 Pa, un flux total de 20 sccm, una temperatura de 300°C i una potència RF de 5 W [Maass *et al.* 1993]. Les mostres amb dilució d'un 0% i un 95% corresponen als materials de la sèrie 4 i les de dilucions 0% i 50% a la sèrie 1. Per a les altres sèries, encara que la pressió ha estat inferior (20 Pa), els valors obtinguts són bastant semblants i estan continguts dins de l'error experimental en la determinació del contingut de carboni.

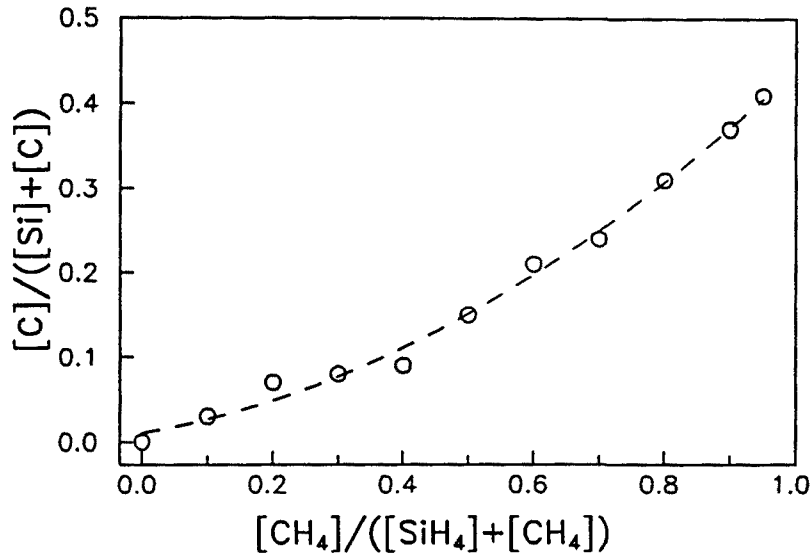


Figura III.9. Concentració de carboni per als aliatges $a-Si_{1-x}C_x:H$ en funció de la composició de la fase gasosa en el plasma (a $300^\circ C$, 30 Pa, 20 sccm en total i 5 W).

Els resultats de contingut de carboni en els diferents aliatges de silici-carboni que s'han emprat en aquest treball es troben a la taula III.4, on a més de la concentració de metà en la fase gas i la concentració de carboni en la capa s'hi ha posat la pressió, per haver estat diferent en algunes sèries.

Taula III.4. Continguts de carboni en els aliatges $a-Si_{1-x}C_x:H$ utilitzats en aquest treball.

$a-Si_{1-x}C_x:H$	Pressió (Pa)	$[CH_4]/([SiH_4]+[CH_4])$	$[C]/([Si]+[C])$
Sèrie 1	30	0.50	0.15
Sèrie 2	20	0.95	0.40
Sèrie 3	20	0.95	0.40
Sèrie 4	30	0.95	0.41
Sèrie 5.1	20	0.95	0.40
Sèrie 5.2	20	0.75	0.30*
Sèrie 5.3	20	0.50	0.15*
Sèrie 5.4	20	0.25	0.10

* No mesurat.

Cal esmentar que hi ha algunes mostres de les dipositades a 20 Pa que no s'han mesurat, però que s'ha pres com a bo el resultat del material dipositat a partir de la mateixa concentració en fase gas, vista la poca diferència existent entre els resultats les altres mostres dipositades amb les dues pressions i una mateixa concentració en fase gas.

III.2.3. Espectroscòpia infraroja per transformada de Fourier (FTIR)

Mitjançant aquesta tècnica hem analitzat l'hidrogen enllaçat en les multicapes d'aquest treball. L'estudi dels espectres de transmitància infraroja de capes fines de a-Si:H i de a-Si_{1-x}C_x:H, permeten fer avaluacions de la qualitat dels materials, a partir de la presència o absència de determinats modes de vibració, i permeten estimar el contingut d'hidrogen i com es troba enllaçat en el material.

En el nostre cas, aquesta tècnica ens permet estudiar la influència de l'estructura multicapa i de la presència de nombroses interfícies en la forma d'estar enllaçats els àtoms d'hidrogen.

III.2.3.1. Principi de la tècnica

L'espectroscòpia infraroja és una tècnica d'anàlisi que permet estudiar els modes de vibració de grups moleculars amb enllaços covalents. Aquests grups es comporten com a dipols, sempre i quan estiguin formats per àtoms diferents, i absorbiran la radiació electromagnètica per ressonància quan la freqüència d'aquesta sigui propera a la seva freqüència pròpia de vibració.

En el cas del silici amorf hidrogenat i dels seus aliatges, la majoria de grups actius en el infraroig estaran situats en la zona del infraroig fonamental (400-4000 cm⁻¹). En el cas que ens interessa, el a-Si:H i el a-Si_{1-x}C_x:H, els grups presents seran els Si-H_n, els C-H_n i els Si-C, i els modes de vibració possibles seran els descrits a la figura III.10.

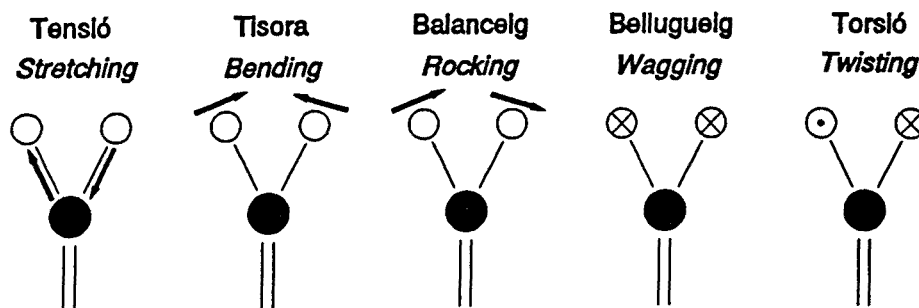


Figura III.10. Modes de vibració actius en l'infraroig fonamental. Els àtoms negres representarien en el nostre cas els àtoms de silici o de carboni i els àtoms en blanc, els d'hidrogen.

7) Un cop verificat que els dos espectres coincideixen, es passa a ajustar les zones de l'espectre $T(\nu)$ en que no hi ha absorcions amb l'expressió teòrica corresponent a la transmitància d'una capa no absorbent d'índex de refracció n i gruix d sobre un substrat semi-indefinit no absorbent d'índex de refracció s :

$$T_0(\lambda) = \frac{A}{B - C \cos \left[\frac{4\pi nd}{\lambda} \right] + D} \quad (\text{III.5})$$

on

$$A = 16 n^2$$

$$B = (n + 1)^3 (n + s^2)$$

$$C = 2 (n^2 - 1) (n^2 - s^2)$$

$$D = (n - 1)^3 (n - s^2)$$

Aquest ajust ens permet trobar els valors dels paràmetres n , d i s . A partir d'aquests valors, hom pot trobar $\alpha(\lambda)$ a partir de l'expressió de $T(\lambda)$:

$$T(\lambda) = \frac{Ax}{B - Cx \cos \left[\frac{4\pi nd}{\lambda} \right] + Dx^2} \quad (\text{III.6})$$

on $x = e^{-\alpha d}$, i A , B , C i D són els calculats anteriorment.

L'expressió anterior donarà lloc a una equació de segon grau en x per resoldre per a cada valor de λ , la qual cosa ens permetrà trobar el valor de $\alpha(\lambda)$.

A partir de l'espectre $\alpha(\lambda)$, hom pot trobar el contingut d'hidrogen amb l'expressió III.4. En el nostre cas hem triat com a valors de la constant A uns valors típics per a aliatges de silici i carboni [Tawada *et al.* 1982] ($1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-1}$ per a la banda de tensió SiH_n i $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-1}$ per a la banda de tensió CH_n). No s'ha calculat en contingut en tant per cent que representa en el total de la mostra per la dificultat en mesurar la densitat de la mateixa.

III.2.3.3. Resultats

Previament a la presentació dels resultats experimentals i a la seva discussió, es mostrarà un exemple del procés de tractament dels espectres, tant pel que fa a l'obtenció de l'espectre d'absorció, com pel que fa a la deconvolució de la banda de tensió Si-H_n .

En primer lloc, a la figura III.11 es mostra el procés d'obtenció de l'espectre

d'absorció en l'infraroig d'una de les multicapes. Es pot veure l'espectre de transmissió obtingut amb el mètode descrit a l'apartat anterior, l'ajust de l'espectre de transmissió lliure d'absorcions i l'espectre d'absorció resultant.

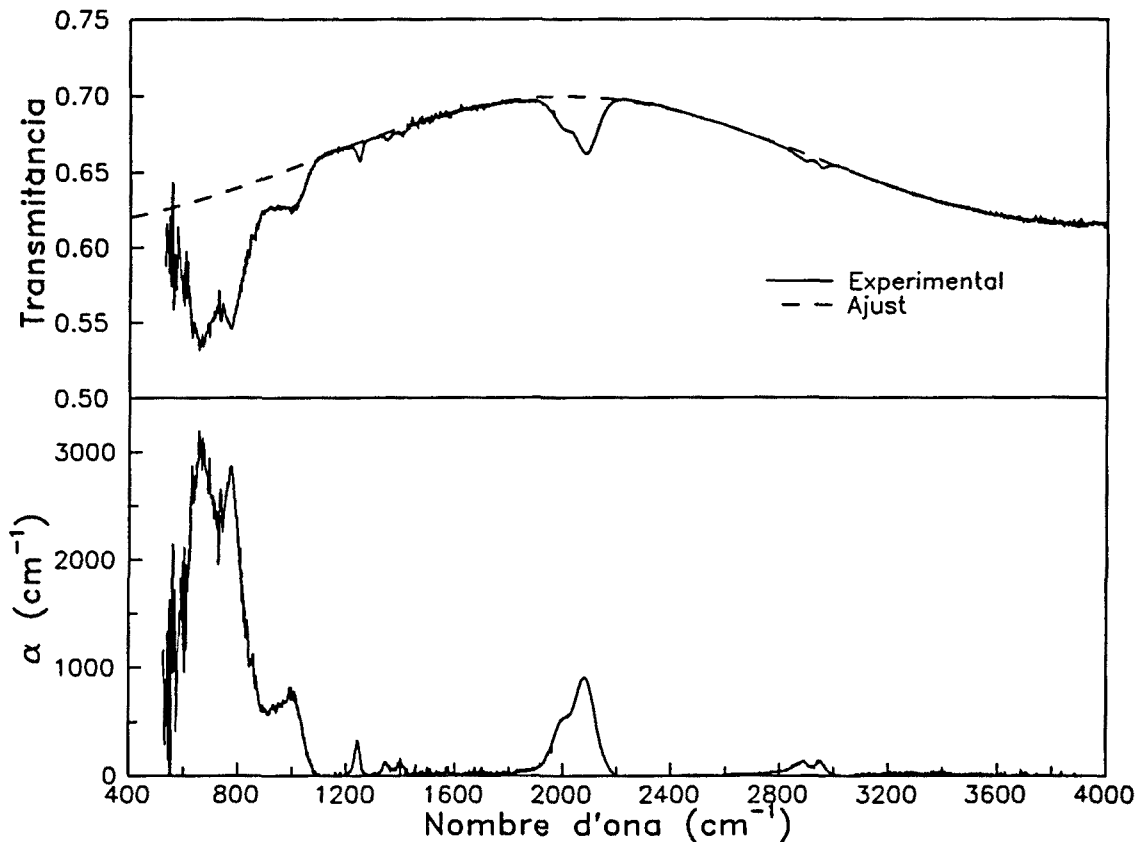


Figura III.11. Espectre $T(\lambda)$ i ajust de la zona lliure d'absorcions $T_0(\lambda)$ per a la mostra M92F23 (part superior). Espectre $\alpha(\lambda)$ per a la mateixa mostra amb el tractament descrit en el text (part inferior).

L'ajust permet obtenir alguna informació com és l'índex de refracció efectiu de la multicapa i el seu gruix total. En el cas presentat, s'obté un índex de refracció efectiu de 2.38, un gruix total de la multicapa de $0.52 \mu\text{m}$ i un índex de refracció del substrat de 2.92. El valor del gruix és idèntic al obtingut de mesures amb el perfilòmetre, la qual cosa dóna confiança en el tractament. El valor de l'índex de refracció del substrat ja no és tan fiable, puix és molt sensible a petits canvis del valor de $T_0(\lambda)$, i aquest s'ha obtingut a partir de multiplicar $T_{CS}(\nu)$ per la transmissió promig del substrat, amb l'error que això pot suposar.

Ni els espectres de transmissió ni els d'absorció han estat suavitzats, de manera que es posi de manifest quines són les zones en que hi ha més soroll, i, per tant, que poden

dificultar el treure informació dels pics d'absorció existents en aquestes zones. Pot veure's com la zona al voltant dels 630 cm^{-1} , corresponent als modes de vibració de balanceig, presenta gran quantitat de soroll. Això es degut tant a un soroll d'origen desconegut que ja es pot veure en el substrat, i al fet de dividir dos espectres ($T_{C-S}(\nu)$ i $T_S(\nu)$) per obtenir $T_{C/S}(\lambda)$ que presenten en aquesta zona, a més del soroll esmentat, unes bandes d'absorció molt estretes degudes als fonons del substrat cristal·lí. Precisament aquestes bandes són les que es volen eliminar fent el quocient, però petits desplaçaments de la posició d'aquestes (que perfectament poden ser degudes a la resolució) fan que aparegui un soroll important. Tot això dificultarà el treure informació quantitativa d'aquesta banda.

Altres dificultats podran venir de la zona on absorbeix la molècula d'aigua (en els rangs de $1400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ i de $3600\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) i la de CO_2 (2350 cm^{-1}), que tot i treballar en el buit sempre podran donar alguna contribució. Aquest fet, també dificultarà el extreure informació quantitativa de les bandes presents en aquestes zones.

Finalment, la banda de tensió del C-H₃ (al voltant dels 2900 cm^{-1}), una de les bandes que també podria resultar interessant, presentarà algunes dificultats per al seu anàlisi si no s'ajusta correctament l'espectre lliure d'absorcions $T_0(\lambda)$, puix que, per la seva poca intensitat, una petita desviació de l'ajust de $T_0(\lambda)$ en aquesta zona pot modificar de forma important l'absorció obtinguda.

La banda d'absorció sobre la que se centrarà fonamentalment la discussió serà la de tensió del Si-H_n, que, com ja s'ha esmentat a l'apartat III.2.3.1, pot tenir diverses contribucions. Per tal de quantificar el pes de cadascuna d'elles, en tots els casos s'ha deconvolucionat aquesta banda en dues, una centrada a 2000 cm^{-1} (corresponent als enllaços Si-H) i l'altra entre 2070 cm^{-1} (corresponent a les altres tres possibles contribucions esmentades). A la figura III.12 es presenta una deconvolució típica de l'espectre d'absorció corresponent a la banda de tensió de la mateixa mostra de la figura anterior (M92F23) en dues bandes. Prèviament a l'ajust s'ha suavitzat l'espectre per tal d'eliminar el soroll. A més de les dues bandes formades per gaussianes s'ha afegint una línia base per tal d'eliminar el possible error que pot quedar després del procés de determinació de $\alpha(\lambda)$.

Com ja s'ha esmentat en la introducció, l'objectiu últim dels resultats de la tècnica de FTIR serà el determinar com afecta a l'hidrogen enllaçat el tenir una estructura multicapa en lloc d'una capa de material homogeni, veient si, això es tradueix en un increment del contingut d'hidrogen en les interfícies, o si tan sols hi ha una redistribució de l'hidrogen

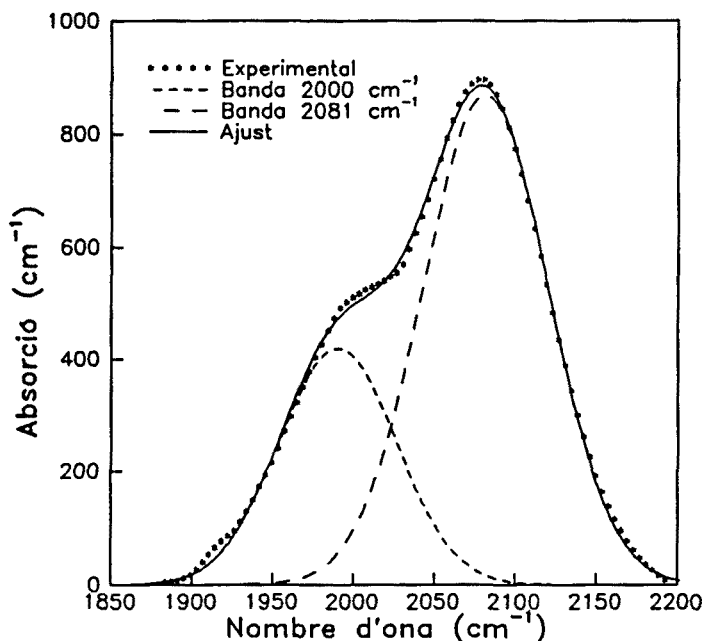


Figura III.12. Deconvolució de la banda de tensió Si-H per a la mostra M92F23 amb dues contribucions una a 2000 cm^{-1} i una a 2081 cm^{-1} .

existent, o quin efecte pot tenir l'estructura multicapa sobre les microcavitats. Per tal d'estudiar aquests aspectes ens centrarem en tres de les sèries de multicapes: les dues de composició variable (sèries 2 i 3) i la sèrie 5 (formada per quatre sèries, cadascuna d'elles amb una composició constant).

Partirem de l'estudi de dues capes homogènies dels materials utilitzats com a referència per a les sèries 2, 3 i 5.1, per passar a analitzar els espectres de les multicapes d'aquestes sèries i tractar d'esbrinar si hi ha algun efecte pel fet d'introduir els materials en una estructura multicapa.

Els espectres de transmissió de les capes de a-Si:H i de a-Si_{1-x}C_x:H utilitzades com a referència es troben a la figura III.13.

Hom pot observar com en el a-Si:H només hi ha dues bandes significatives, corresponents als modes de tensió Si-H (centrada a 2000 cm^{-1}) i de balanceig (al voltant de 630 cm^{-1}). L'absència de cap contribució significativa entre 2070 i 2100 cm^{-1} , juntament amb l'absència de la banda de torsió del Si-H₂ al voltant de 860 - 890 cm^{-1} , ens fa pensar que el a-Si:H de referència és un material força dens, sense microcavitats ni enllaços del tipus Si-H_n amb $n > 1$.

El a-Si_{1-x}C_x:H de referència presenta moltes més bandes, entre les que cal destacar

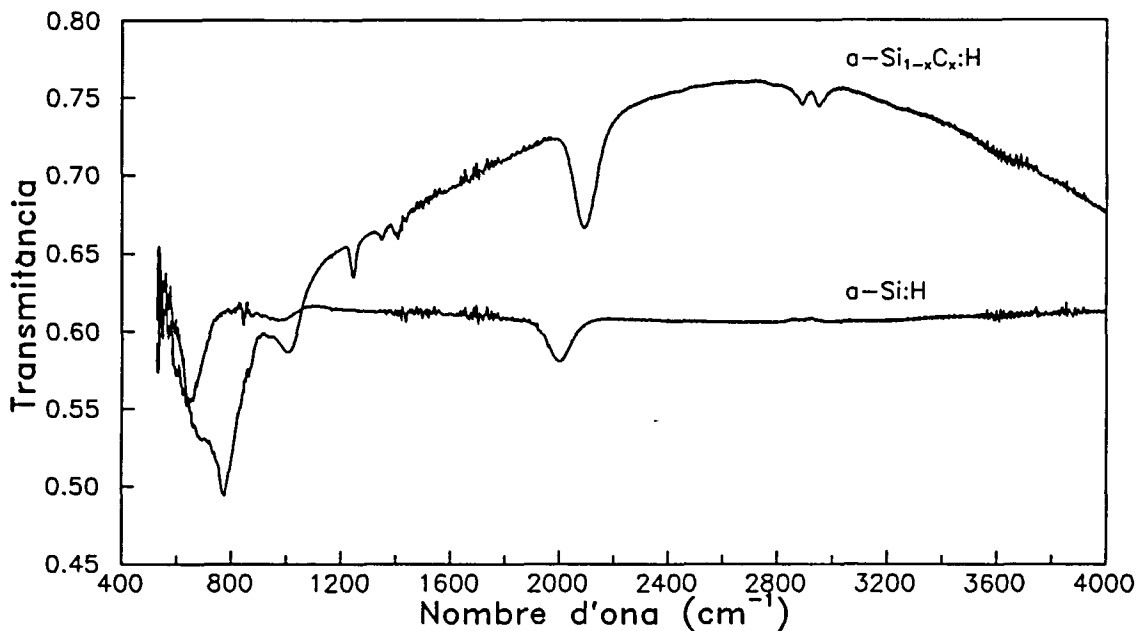


Figura III.13. Espectres de transmitància en l'infraroig fonamental (400-4000 cm^{-1}) per a dues capes dels materials de referència de les sèries 2, 3 i 5.1.

la de tensió CH_3 (2890-2940 cm^{-1}), la de torsió Si-CH_3 (1250 cm^{-1}), la de torsió CH_3 (1350-1400 cm^{-1}) i la de balanceig i de bellugueig del grup Si-CH_3 (780 cm^{-1}). Cal remarcar, a més, que la banda de tensió del grup Si-H_n està situada al voltant de 2090 cm^{-1} , sense contribució apreciable a 2000 cm^{-1} . L'absència de cap banda en el rang de 860-890 cm^{-1} ja fa pensar que no hi ha enllaços del tipus Si-H_2 , per la qual cosa la contribució a la banda de tensió de 2090 cm^{-1} hauria de ser deguda a hidrogen enllaçat en microcavitats (cosa plausible per la gran porositat d'aquest material evidenciada en l'apartat III.2.2.3). El fet que l'absorció de la banda de tensió sigui més gran en l'aliatge indica una major incorporació d'hidrogen en l'aliatge, justificable per l'existència de més microcavitats.

De l'ajust dels espectres de transmitància en la zona lliure d'absorpcions per a aquestes mostres ens dona un índex de refracció de 2.994 per al $\alpha\text{-Si:H}$ i 1.749 per al $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$. A partir de l'espectre $\alpha(\lambda)$ que se n'obté hem calculat el contingut d'hidrogen enllaçat a silici amb l'expressió III.4 aplicada a la banda de tensió SiH_n , obtenint uns valors de $4.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ i $1.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ per al $\alpha\text{-Si:H}$ i $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ respectivament. El contingut d'hidrogen enllaçat a àtoms de carboni en la capa d'aliatge s'ha estimat en $7.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Aquesta quantitat constitueix aproximadament un 40% de l'hidrogen enllaçat en l'aliatge, justament el mateix percentatge que hem estimat per al contingut de carboni respecte del total

de silici i carboni. Això sembla indicar que no hi ha una preferència clara de l'hidrogen per cap dels dos elements en les capes d'aliatge.

A les figures III.14 i III.15 estan representats els espectres de transmitància en l'infraroig de les mostres corresponents a les dues sèries de composició variable dipositades amb aquests dos materials. En la sèrie 2 el gruix de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ s'ha fixat en 37 Å, mentre que el de $a\text{-Si:H}$ s'ha variat entre 7 i 263 Å, i en la sèrie 3 el gruix de $a\text{-Si:H}$ s'ha mantingut en 55 Å per a totes les mostres, mentre que el de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ha variat entre 9 i 205 Å.

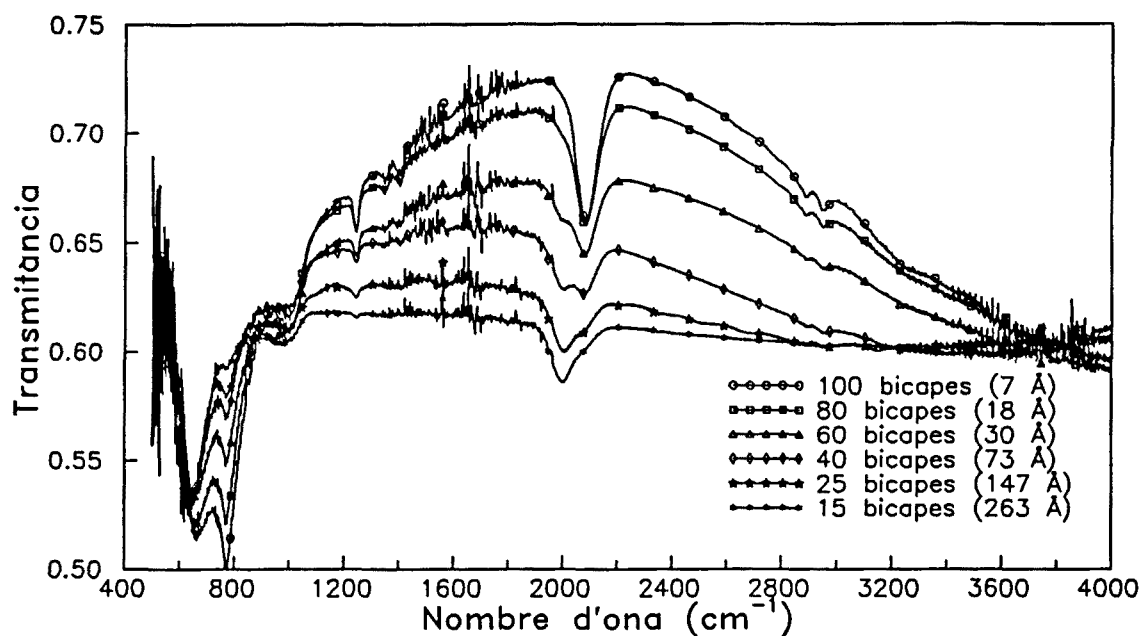


Figura III.14. Espectres de transmissió en l'infraroig fonamental (400-4000 cm^{-1}) per a les mostres de la sèrie 2 (composició variable i gruix de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ de 37 Å).

En les dues sèries pot observar-se com, a més de canviar substancialment l'absorció de moltes de les bandes (degut a la variació de composició promig en les mostres), existeix un canvi important en la forma dels espectres de transmissió en les zones lliures d'absorptions. Aquest canvi pot ésser atribuït de forma immediata a les diferències en l'índex de refracció de les diferents mostres. Aquestes variacions en l'índex efectiu de la multicapa, determinable a partir de l'ajust de l'espectre lliure d'absorptions, poden ser modelitzades mitjançant la teoria del medi efectiu [Ugur *et al.* 1985], a partir dels índexs de cadascun dels materials i de la geometria de l'estructura.

L'absència de cap banda d'absorció en la zona de 860-890 cm^{-1} (corresponent als modes de vibració de torsió dels enllaços SiH_2), o com a mínim la seva indetectabilitat en els

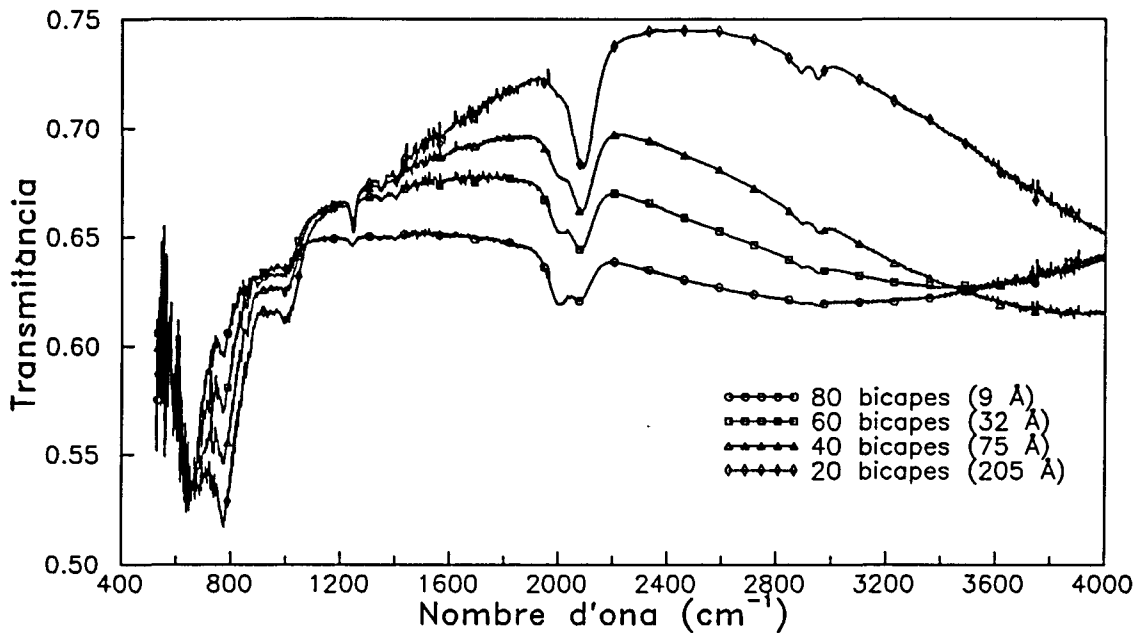


Figura III.15. Espectres de transmissió en l'infraroig fonamental (400-4000 cm^{-1}) per a les mostres de la sèrie 3 (composició variable i gruix de a-Si:H de 55 Å).

espectres de transmissió de les dues sèries de multicapes fa pensar en l'absència d'enllaços SiH_2 , atribuint la banda de tensió de 2090 cm^{-1} totalment a SiH en les superfícies internes de microcavitats o en presència d'àtoms de carboni (en l'aliatge $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ o en el a-Si:H proper a les interfícies).

A partir dels resultats dels materials de referència podem observar com les multicapes de les dues sèries de composició variable presenten espectres de transmissió a mig camí entre un material i l'altre, sense que el tenir una estructura multicapa influeixi de forma important. Una demostració d'aquest fet és el comportament del nombre d'àtoms d'hidrogen enllaçats a àtoms de silici en funció de la composició promig de carboni per a les multicapes d'aquestes dues sèries mostrada en la figura III.16. Pot observar-se com els continguts d'hidrogen calculats amb l'expressió III.4 estan pràcticament tots sobre la línia que uneix els continguts dels materials de referència.

Un comportament similar es produeix per a l'hidrogen enllaçat al carboni, encara que la dispersió dels valors al voltant de la línia que uneix els dos materials de referència és molt més gran, pels valors petits de l'absorció de la banda de tensió i l'error que això comporta en calcular l'espectre $\alpha(\lambda)$ mitjançant el mètode d'ajustar la zona de l'espectre de transmissió lliure d'absorcions.

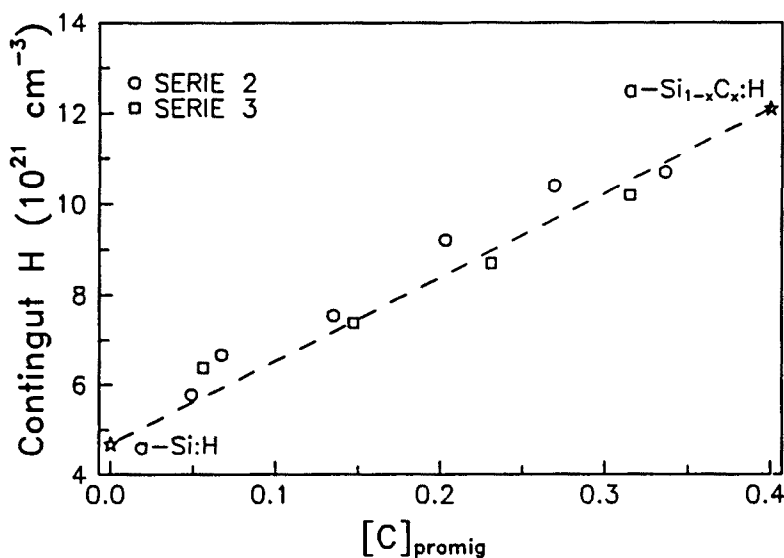


Figura III.16. Continguts de carboni de les dues sèries de composició variable i dels materials emprats per dipositar-les.

Per tal d'elucidar millor aquest punt, s'ha aplicat la teoria del medi efectiu [Ugur *et al.* 1985] per tal de comparar la forma de la banda de tensió que s'obté experimentalment en les multicapes d'aquestes sèries amb la banda de tensió que hom esperaria obtenir de la combinació dels dos materials de referència.

Per a una multicapa formada per dos materials diferents, aquesta teoria prediu un índex de refracció efectiu donat per l'expressió:

$$n_M^2 = n_B^2 \frac{d_B}{d_B + d_W} + n_W^2 \frac{d_W}{d_B + d_W} \quad (\text{III.7})$$

on els subíndexs B i W indiquen el material barrera i pou, respectivament, i n_M és l'índex de refracció efectiu de l'estructura multicapa. Els índexs de refracció dels materials i de la multicapa poden extraure's de l'ajust de la zona de l'espectre lliure d'absorcions amb l'expressió III.5.

El coeficient d'absorció que prediu aquesta teoria seria:

$$\alpha_M = \alpha_B \frac{n_B}{n_M} \frac{d_B}{d_B + d_W} + \alpha_W \frac{n_W}{n_M} \frac{d_W}{d_B + d_W} \quad (\text{III.8})$$

Hom pot combinar els espectres α_W (corresponent al a-Si:H) i α_B (corresponent al a-Si_{1-x}C_x:H) per obtenir l'espectre esperat de la multicapa i comparar-lo amb l'experimental.

Prèviament caldrà calcular els índexs de refracció dels dos materials i els índexs de refracció efectius de les multicapes.

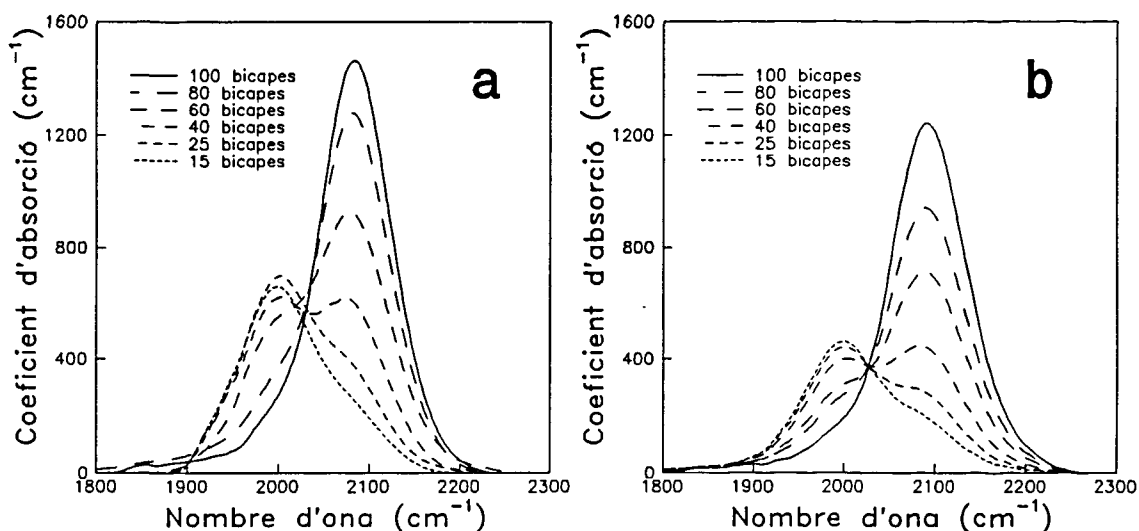


Figura III.17. Espectre d'absorció experimental (a) i deduït de la teoria del medi efectiu (b) de les bandes de tensió Si-H per a la sèrie 2 (composició variable i gruix de a-Si_{1-x}C_x:H de 37 Å).

A les figures III.17 i III.18 es presenten els coeficients d'absorció de la banda de tensió corresponents a les dues sèries, juntament amb els espectres calculats a partir de la teoria del medi efectiu amb l'expressió III.8.

S'observa com no hi ha diferències substancials entre els espectres experimentals i els obtinguts amb la teoria del medi efectiu. En tot cas, l'únic que sembla produir-se en les dues sèries és un lleuger increment de l'area total en tots els espectres experimentals.

Analitzant amb detall els valors d'aquest increment no sembla haver-hi cap correlació entre aquest i el nombre de bicapes, com seria d'esperar en el cas d'existir una quantitat d'hidrogen important a les interfícies. En tot cas, si realment existeix hidrogen addicional a les interfícies la quantitat serà molt petita. De fet alguns autors han estimat que hi ha realment una certa quantitat addicional d'hidrogen en les interfícies, essent aquesta de l'ordre de 10^{14} cm^{-2} [Schwarz *et al.* 1991]. Aquesta quantitat és, en la nostra opinió, excessivament petita per ser detectada, ja que considerant la mostra amb més bicapes (100 bicapes en aproximadament $0.5 \mu\text{m}$), això suposaria una densitat addicional d'hidrogen de $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, que és menys d'un 5% de la densitat d'hidrogen total, comparable a l'error que es pot cometre amb la determinació d'aquesta amb el mètode emprat.

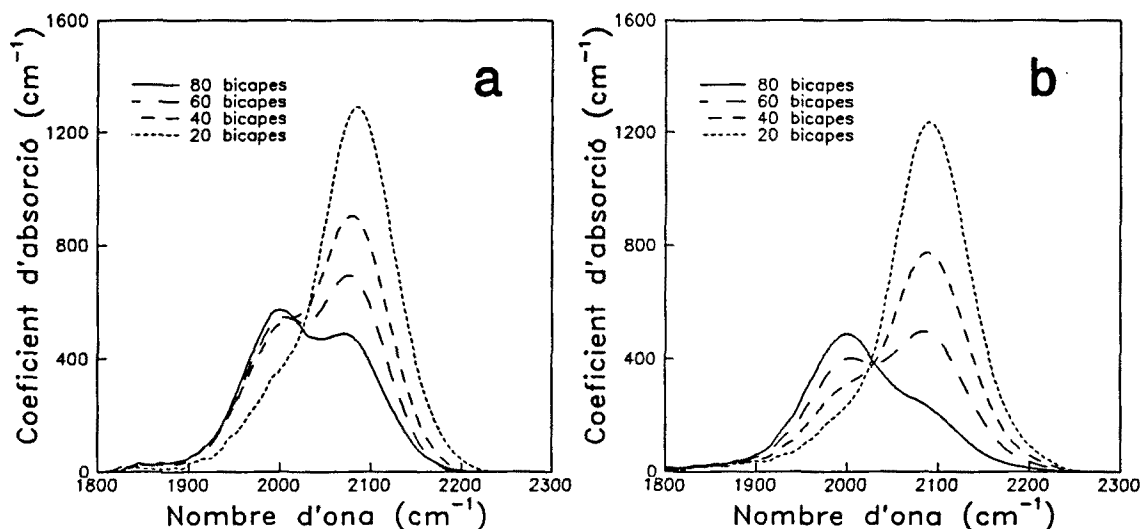


Figura III.18. Espectre d'absorció experimental (a) i deduït de la teoria del medi efectiu (b) de les bandes de tensió Si-H per a la sèrie 3 (composició variable i gruix de a-Si:H de 55 Å).

Els valors calculats per a l'índex efectiu de les multicapes poden ser utilitzats, coneguts els gruixos de les mostres, per extraure els valors dels índexs de refracció dels dos materials (realitzant un ajust amb aquests valors com a paràmetres i utilitzant l'equació III.7) i comparar-los posteriorment amb els valors dels índexs dels materials de referència. Això ens hauria de permetre veure si hi ha alguna variació significativa dels índexs dels materials en la multicapa atribuïble a canvis en l'estructura. A la figura III.19 es mostren els punts experimentals obtinguts per a l'índex de refracció efectiu en funció del gruix de la capa de a-Si:H i l'ajust realitzat amb l'expressió III.7.

Amb aquest mètode hem obtingut uns valors per als índexs de refracció del a-Si:H i del a-Si_{1-x}C_x:H de 2.985 i 1.829 respectivament. Hom pot comparar aquests valors amb els que s'obtenen per als dos materials per separat, utilitzant el mateix mètode que per al càlcul de l'índex efectiu de les multicapes, és a dir, amb l'ajust de la zona de l'espectre de transmitància lliure d'absorcions amb l'expressió III.5. Aquests valors eren de 2.994 y 1.749 per als índexs de refracció del a-Si:H y a-Si_{1-x}C_x:H respectivament. El desacord entre aquests valors és més important per al a-Si_{1-x}C_x:H.

Una possible explicació per a aquest desacord seria la menor incorporació de carboni o d'hidrogen en el cas del a-Si_{1-x}C_x:H en una estructura multicapa, la qual cosa faria créixer la densitat del material i, per tant, l'índex de refracció, o bé la menor presència de

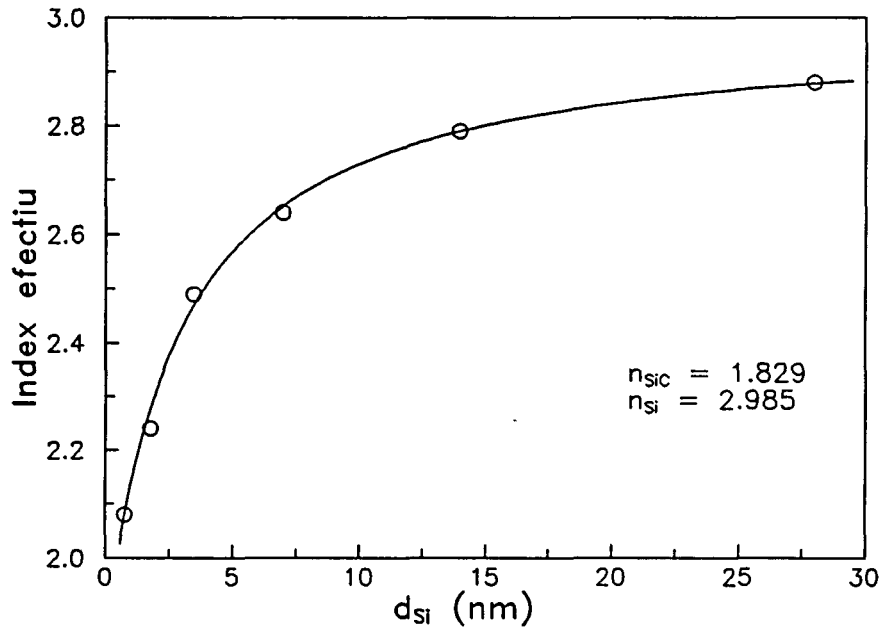


Figura III.19. Ajust de l'índex de refracció obtingut dels espectres de transmitància de les multicapes de la sèrie 2, amb la teoria del medi efectiu. Els valors calculats per als índexs de refracció són 1.829 i 2.985.

microcavitats en el $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ quan aquest es troba en una multicapa, ja que les dimensions amb que s'està jugant (37 Å per a cada capa d'aquest material en aquesta sèrie) podrien tenir una influència important a l'hora de limitar el tamany de les microcavitats. El fet que l'índex del $a\text{-Si:H}$ no canviï pràcticament, mentre que el del $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ augmenti, ens fa pensar en aquesta segona explicació, que implica la reducció de les microcavitats (en tamany o en quantitat) abans que en l'increment del contingut d'hidrogen o la difusió de carboni cap a les capes de $a\text{-Si:H}$ [Yoshimoto i Matsunami 1990].

Els resultats més clarificadors sobre la possible existència d'hidrogen adicional a les interfícies o com es veu afectat l'hidrogen d'aquestes vindran de les sèries on la composició promig de la mostra ha estat mantinguda constant i s'ha variat el nombre de bicapes.

A la figura III.20 es mostren els espectres de transmitància de les tres multicapes de la sèrie 5.1, dipositades amb els mateixos materials de referència de les sèries 2 i 3. Hom pot observar com no hi ha canvis importants en la forma de l'espectre en la zona lliure d'absorcions, ja que, si la relació de gruixos es manté aproximadament constant, l'índex de refracció de la multicapa no hauria de canviar com es desprèn de l'equació III.8. Aquest comportament es manté en les sèries 5.2, 5.3 i 5.4, totes elles també amb composicions

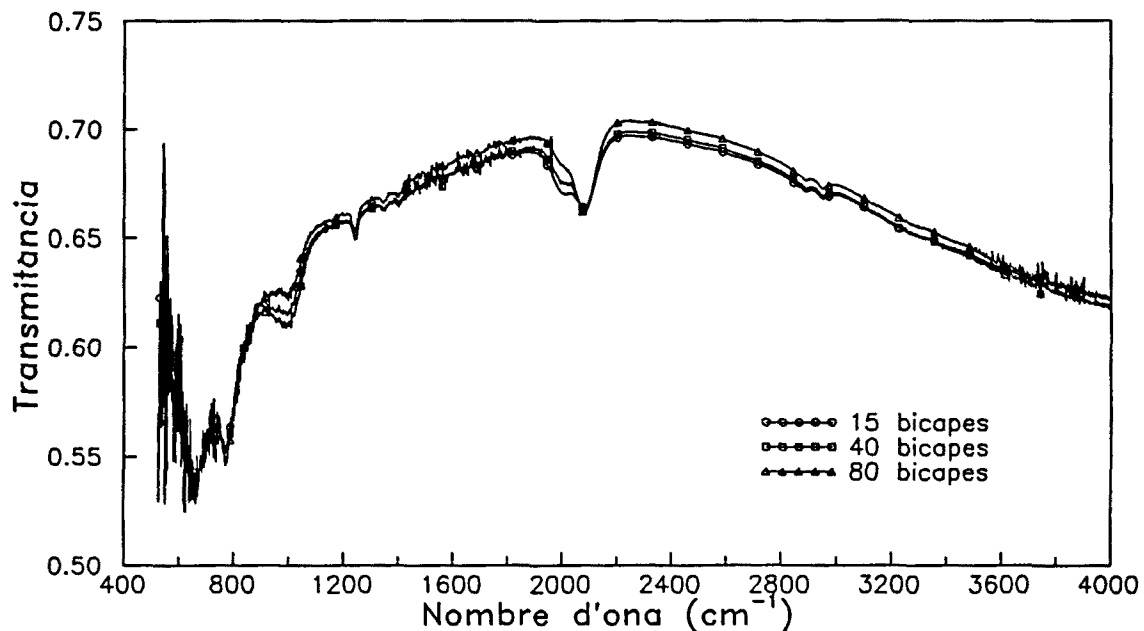


Figura III.20. Espectres de transmittància en l'infraroig fonamental (400-4000 cm^{-1}) per a les mostres de la sèrie 5.1 (composició constant).

constants.

En els espectres de les tres mostres de la sèrie 5.1 tampoc sembla haver cap influència del nombre de bicapes en el contingut d'hidrogen enllaçat al silici ni al carboni. Les diferències que poden observar-se en les àrees de les dues bandes de tensió són molt petites, i explicables amb l'error que pot produir-se en la determinació de l'espectre d'absorció a partir del de transmittància.

El que sí canvia de forma significativa en totes les sèries de composició constant és la forma de la banda de tensió Si-H_n . A la figura III.21 es presenten aquestes bandes per a les sèries 5.1, 5.2, 5.3 i 5.4. En les quatre sèries pot observar-se com la contribució situada entre 2070 i 2090 cm^{-1} pren molt més pes a mesura que s'incrementa el nombre de bicapes.

Com ja s'ha discutit prèviament, tot sembla indicar que el $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ amb un contingut de carboni elevat canvia d'estructura de forma important en estar en una multicapa, esdevenint un material molt més dens i amb menys microcavitats. Això faria pensar que el major pes de la contribució de 2070-2090 cm^{-1} en incrementar el nombre de bicapes no és degut a la presència de microcavitats, puix el $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ que creix possiblement no ha "perdut la memòria" del material que li fa de substrat -el a-Si:H - i, abans que tingui l'estructura porosa que li és habitual ja estem creixent sobre ell una nova capa de a-Si:H .

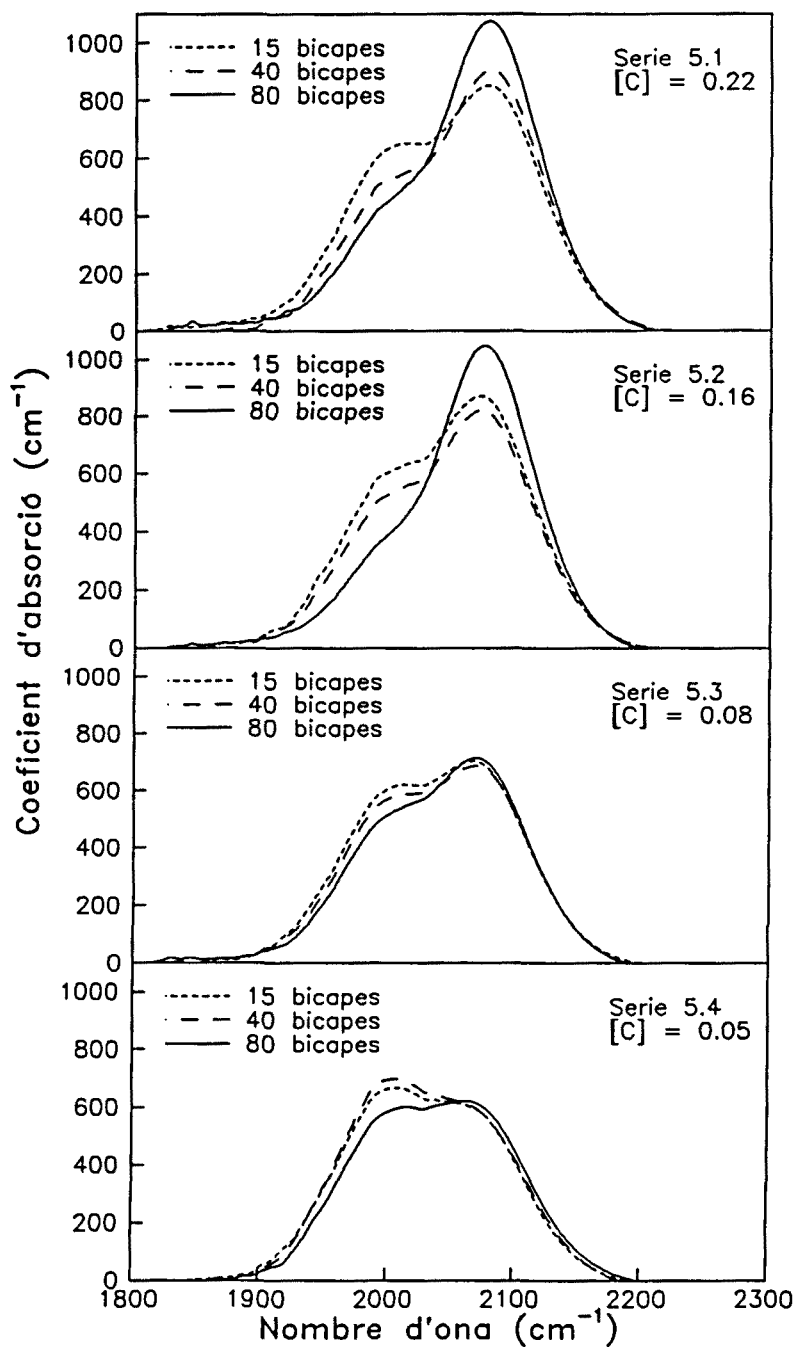


Figura III.21. Espectre d'absorció de les bandes de tensió Si-H per a les multicapes de la sèrie 5. Cadascuna de les sèries 5.1, 5.2, 5.3 i 5.4 presenta una composició constant, amb el contingut de carboni promig indicat.

Aquesta visió, força intuïtiva, podria interpretar-se també d'una altra manera, i és que el a-Si:H cobreix, durant el seu dipòsit, moltes de les microcavitats que hi ha en el a-Si_{1-x}C_x:H.

Segons això, les multicapes de composició constant amb gruixos de bicapes més

elevats i menys interfícies podrien arribar a presentar fins i tot més contribució a $2070\text{-}2090\text{ cm}^{-1}$, però pensem que aquest efecte, si existís realment, seria compensat amb escreix per l'absorció dels enllaços Si-H de les capes de a-Si:H propers a les interfícies, ja que la proximitat d'àtoms de carboni fa variar la seva energia d'enllaç i, per tant, la seva freqüència de vibració.

Un altre tret important que pot observar-se en tots els espectres de multicapes de composició constant és que, independentment de quina sigui la distribució entre el mode de 2000 cm^{-1} i el de $2070\text{-}2090\text{ cm}^{-1}$, l'absorció integrada d'aquestes bandes roman aproximadament constant, sense que s'observi cap tendència a augmentar en les multicapes amb més interfícies. Aquest fet ens confirmaria que no hi ha un augment significatiu de l'hidrogen enllaçat en les interfícies.

L'increment en l'absorció de la banda de tensió en les quatre sèries de composició constant a mesura que augmenta el contingut promig de carboni és només una demostració que l'hidrogen s'incorpora en major quantitat en les capes de a-Si_{1-x}C_x:H com més elevat és el contingut de carboni, cosa relacionada possiblement amb l'increment de la porositat en les capes amb més carboni [Arce *et al.* 1989; Maass *et al.* 1993].

III.2.4. Espectrometria de masses d'ions secundaris (SIMS)

Mitjançant aquesta tècnica hem pogut treure alguna informació, encara que sempre qualitativa, sobre els perfils de composició de les multicapes dipositades, a més d'altres informacions útils per a un millor aprofitament de la tècnica per a l'estudi del a-Si:H i dels seus aliatges.

III.2.4.1. Principi de la tècnica

L'espectrometria de masses d'ions secundaris és una tècnica d'anàlisi superficial que permet fer anàlisis composicionals tant en superfície com en profunditat.

Aquesta tècnica es basa en la detecció mitjançant un espectròmetre de masses dels ions secundaris que un feix d'ions primaris ha arrencat de la mostra. Aquest feix d'ions primaris, prové d'un canó d'ions des d'on es focalitza sobre la mostra amb un sistema de lents electrostàtiques. Els ions secundaris també hauran de ser introduïts amb una òptica adient dintre del espectròmetre de masses per a ser analitzats. La complexitat de la tècnica requerirà treballar sempre sota condicions d'ultra-alt buit.

Els principals avantatges d'aquesta tècnica són la gran sensibilitat (permet detectar concentracions de l'ordre de 1 ppm) i la possibilitat d'analitzar elements difícilment detectables per altres tècniques (com és el cas de l'hidrogen). Com a inconvenients que presenta, tenim, per una banda, la poca resolució en profunditat i la dificultat per realitzar anàlisis quantitatives.

L'espectrometria de masses d'ions secundaris permet diversos modes de funcionament segons sigui la incidència dels ions primaris. Quan el feix d'ions primaris incideix sobre un punt fix i s'analitzen els ions emergents, parlarem de SIMS estàtica. Aquest mode permet, en cas de disposar d'uns patrons adients, la mesura de la composició de la mostra. Quan el feix incident no està fix en un punt, sinó que va escombrant una zona de la mostra, parlarem de SIMS dinàmica. Aquest mode permet analitzar la composició de capes molt superficials (d'uns 20 Å), obtenir una imatge en composició de la superfície de la mostra, o bé, combinat amb un atac lent, l'obtenció de perfils de composició en profunditat.

En el cas de l'anàlisi d'estructures modulades en composició, la SIMS resulta molt útil per a observar les variacions de composició segons la profunditat. Per a això s'utilitza

el mode dinàmic, fent que el feix primari recorri una zona quadrada. El mateix feix primari és el que va arrencant material en forma d'ions (tant positius com negatius) i neutres, i a la vegada va incrementant la profunditat de la zona atacada, determinant un cràter. La detecció dels ions secundaris està sincronitzada amb la posició del feix, de manera que només s'adquireixen dades quan aquest està en una zona central del cràter predeterminada (finestra electrònica) (figura III.22). L'espectròmetre de masses podrà utilitzar-se per a la detecció d'un sol tipus d'ió o de diversos, però sempre hauran de ser tots del mateix signe.

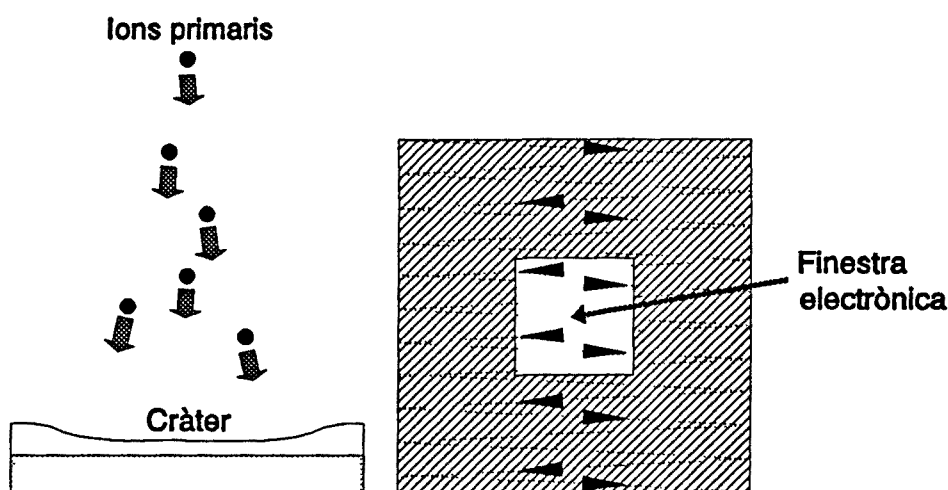


Figura III.22. Esquema del cràter provocat pel feix d'ions primaris en escombrar la superfície de la mostra. La zona central del cràter, on l'atac és més uniforme, és la finestra electrònica.

Els perfils obtinguts amb aquesta tècnica ens donaran el nombre de comptes per segon en funció del temps d'atac. El que interessa obtenir és la concentració en funció de la profunditat, cosa que resulta molt difícil si no es disposa de patrons amb composicions conegudes. Aquest és precisament el cas dels materials que componen les multicapes de semiconductors amorfs i, per això, els pocs resultats de SIMS reportats en aquest camp són analitzats de forma molt qualitativa.

La primera dificultat d'aquesta tècnica està en la poca resolució en profunditat, ja que el propi bombardeig dels ions primaris introdueix una barreja de materials de l'ordre d'uns $10 \text{ \AA}/\text{keV}$, i l'energia del feix no pot reduir-se arbitràriament si vol aconseguir-se una erosió uniforme del cràter.

En el cas de mostres aïllants, hi ha una dificultat addicional ocasionada per la càrrega

que es va acumulant sobre la mostra, que pot afectar al feix d'ions primaris. Aquest problema pot reduir-se de forma important utilitzant algun mètode de compensació de càrrega, com pot ser el bombardeig amb electrons de baixa energia [Benninghoven *et al.* 1987].

Una altra dificultat important per a quantificar els resultats ve de la forta dependència que presenta el nombre d'ions detectats en molts paràmetres que desconeixem.

Així, es pot relacionar el nombre de comptes que arriben al detector amb la concentració de l'element que ens interessa a través de l'expressió:

$$C = \alpha^+ \frac{N_A}{N} Y \frac{I}{q} \beta \quad (\text{III.9})$$

on C és el nombre de comptes per segon, α^+ és la probabilitat d'ionització dels àtoms de l'element que ens interessa, N_A és la seva densitat i N és la densitat d'àtoms total, Y és el rendiment de *sputtering* (nombre d'àtoms arrencats per ió incident), I és el corrent del feix de primaris i q és la seva càrrega, i β és la funció de transmissió del detector.

Els valors de la intensitat i de la càrrega són plenament controlats, i el valor de la funció de transmissió del detector és conegut per a un aparell determinat i en unes determinades condicions, per tant, el problema per a trobar la concentració (N_A/N) serà el conèixer els valors de la probabilitat d'ionització i del rendiment de *sputtering*. La probabilitat d'ionització depèn del potencial d'ionització de l'element, però també depèn fortament de l'estat de la superfície de la mostra i dels àtoms que hi tenim al voltant, i el rendiment de *sputtering* depèn de la inclinació del feix de primaris, de la matriu que envolta l'àtom i de les masses dels ions primaris i de l'àtom.

Per a molts materials aquests valors es troben tabulats, però en el cas d'amorfs, no són coneguts. La possibilitat d'utilitzar patrons estàndards de materials amorfs resulta molt complicada per les grans variacions de l'estructura d'aquests materials amb els paràmetres tecnològics del dipòsit, i les fortes variacions que això provoca en el rendiment de *sputtering*. En l'únic cas en què s'ha realitzat algun tipus de quantificació és en el de multicapes modulades per dopatge, ja que la presència del dopant és prou petita com perquè pugui suposar-se que no afecta a la matriu i es pugui establir una proporcionalitat entre el nombre de comptes i la concentració. En el cas de multicapes modulades per composició no es pot suposar aquesta proporcionalitat ja que la probabilitat d'ionització es veu afectada per la

presència d'àtoms diferents i la matriu pot canviar radicalment afectant molt al rendiment de *sputtering*.

A l'única publicació de multicapes de semiconductors amorfs on es fa un estudi quantitatiu [Hundhausen *et al.* 1987] s'analitza la concentració de fósfor i d'hidrogen en multicapes n-i-n-i, presentant, a més, un resultat interessant sobre la concentració d'hidrogen a les interfícies. En aquesta publicació es parla d'una asimetria en el contingut d'hidrogen, essent més gran en un tipus d'interfície que en l'altre, justificant aquest fet amb un model per al creixement on juguen un paper important els coeficients de difusió de l'hidrogen molecular per als dos materials que fan que durant el dipòsit s'acumuli més hidrogen en una interfície que en l'altra. Aquesta asimetria ha estat comprovada pel mateix grup amb la tècnica de reacció nuclear.

III.2.4.2. Experimental

L'aparell utilitzat en la mesura dels perfils de composició ha estat un SIMS ATOMIKA, model A-DIDA 3000-30. Els ions utilitzats com a primaris han estat ions d'oxigen (O_2^+), ja que afavoreixen la reactivitat i la formació de ions. S'ha intentat també l'atac amb ions d'argó (Ar^+), però sense resultats tan satisfactoris.

La detecció dels ions secundaris s'ha realitzat amb un espectròmetre de masses quadripolar. Els ions secundaris analitzats han estat els positius, estudiant els perfils del silici, del carboni i de l'hidrogen, seguint l'evolució dels ions de masses 29, 12 i 1 respectivament. En el cas del silici, s'ha seguit la massa 29 per ser el $^{29}Si^+$ un isòtop present en molt poca proporció (un 5 %), ja que l'isòtop de massa 28 (abundant en un 95 %) donaria un senyal excessivament alt per la gran reactivitat del silici amb l'oxigen.

Les condicions de treball han estat optimitzades per tal d'obtenir una màxima resolució en profunditat. Així s'han utilitzat valors petits de l'energia i de la intensitat del feix d'ions primaris (de l'ordre de 4 keV i 200 nm respectivament), una inclinació del feix d'ions respecte de la direcció normal a la mostra de 2° , i un tamany de cràter de $900 \mu m \times 900 \mu m$, amb una finestra electrònica del 20 %. A més, per a evitar els efectes de càrrega de la mostra s'ha bombardejat la mostra amb electrons de baixa energia.

En aquestes condicions la resolució teòrica que hom pot esperar és d'uns 40 Å, la qual cosa no permet fer una estimació de la qualitat de les interfícies en quant a canvis

abruptes o no de la composició, però que permet observar la periodicitat de les multicapes i estar segurs que tenim una modulació en composició.

III.2.4.3. Resultats experimentals

Les mostres estudiades amb aquesta tècnica han estat crescudes totes elles sobre silici cristal·lí. S'han mesurat els perfils de composició per a les mostres que presentaven espaiats que entraven dins de la resolució de l'aparell.

A les figures III.23 a III.26 es presenten alguns dels perfils en profunditat obtinguts amb SIMS per a diferents mostres. En algunes mostres s'han realitzat perfils de tota la mostra, erosionant des de la superfície fins al substrat, mentre que en altres només s'han analitzat les primeres bicapes. El motiu d'això és que, en els perfils de SIMS, velocitat d'erosió i resolució van íntimament lligats, ambdues magnituds depenen de l'energia dels ions incidents, i resultaria excessivament costós en temps el realitzar sistemàticament perfils de tota la multicapa amb una energia que permetés resoldre a més les variacions en composició.

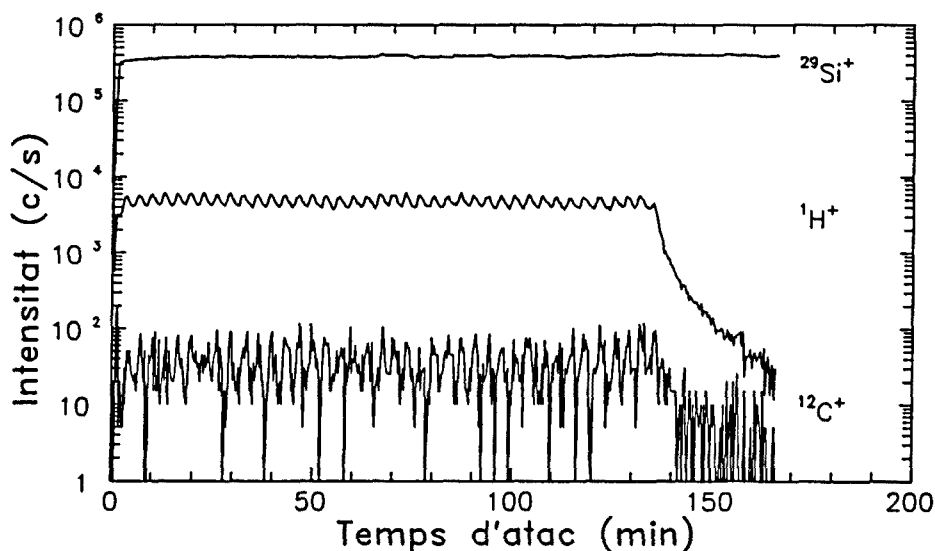


Figura III.23. Perfil de SIMS de la mostra M91F19 (150 Å de a-Si:H i 15 Å de a-Si_{1-x}C_x:H) obtingut amb ions d'oxigen a 6 keV i 500 nA.

Malgrat això, s'ha cregut convenient el realitzar algun perfil de tota l'estructura en mostres en que, pel repartiment de gruixos entre els dos materials (molt més petit el gruix de a-Si_{1-x}C_x:H), es pogués obtenir una bona resolució, per tal de comprovar amb aquesta

tècnica la periodicitat de l'estructura. Com pot observar-se a la figura III.23 el manteniment de la periodicitat al llarg de tota l'estructura és força bo. En aquest sentit, la tècnica de SIMS es mostra com bona per a verificar les periodicitats elevades, sempre que hom tingui la precaució de mantenir l'estabilitat dels paràmetres durant l'anàlisi.

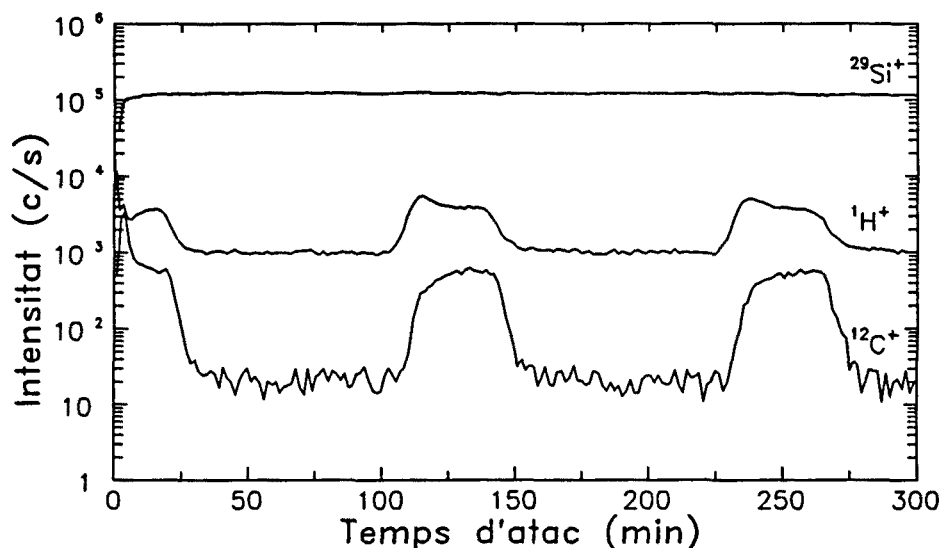


Figura III.24. Perfil de SIMS de les primeres bicapes de la mostra M91C15 (890 Å de a-Si:H i 790 Å de a-Si_{1-x}C_x:H) amb ions d'oxigen a 4 keV i 200 nA.

Un dels trets comuns a totes les mostres és la modulació en els ions de carboni i d'hidrogen detectats, mentre que per al silici no s'observa cap tipus de modulació. La modulació en els ions de carboni detectats és conseqüència evident de la presència de carboni en les capes de a-Si_{1-x}C_x:H, i de la seva absència en les de a-Si:H. Comparant les figures III.24, III.25 i III.26, corresponents a tres mostres de la sèrie 4 (composició constant) en que les relacions entre gruixos romanen constants, però que els gruixos per bicapa estan en relació 8:2:1 respectivament, pot observar-se una disminució del contrast de les modulacions, que pot ser atribuïda al procés de barreja que provoca el bombardeig amb ions primaris de la SIMS, més que a presència de carboni en les capes de a-Si:H.

La modulació en els ions d'hidrogen detectats ja no és tan evident que sigui deguda a modulacions en el contingut d'hidrogen de les diferents capes elementals, o, en tot cas que la modulació detectada sigui directament la modulació en composició real. Un punt en que tothom està d'acord és que les capes de a-Si_{1-x}C_x:H presenten una major incorporació d'hidrogen que les de a-Si:H, possiblement per la major quantitat de defectes existent en la

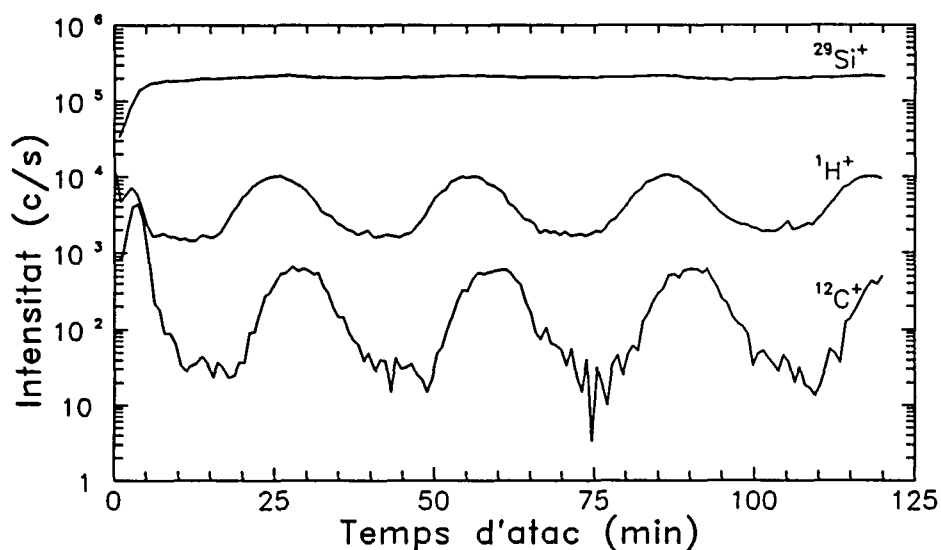


Figura III.25. Perfil de SIMS de les primeres bicapes de la mostra M91B12 (225 Å de a-Si:H i 200 Å de a-Si_{1-x}C_x:H) amb ions d'oxigen a 4 keV i 200 nA.

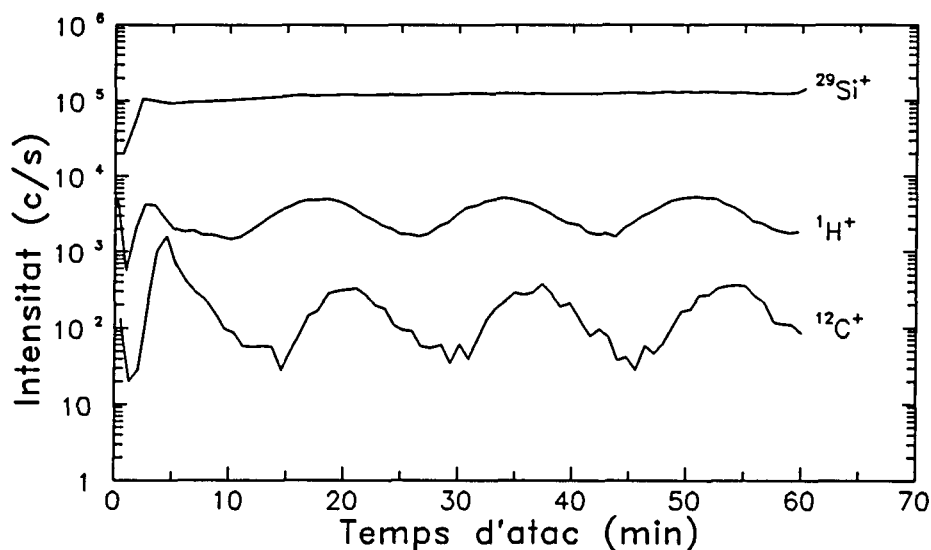


Figura III.26. Perfil de SIMS de les primeres bicapes de la mostra M91B08 (111 Å de a-Si:H i 99 Å de a-Si_{1-x}C_x:H) amb ions d'oxigen a 4 keV i 200 nA.

xarxa i el major allunyament de la coordinació tetraèdrica a llarg abast que es tradueix en l'existència de microcavitats. Els resultats de SIMS, però, indicarien una proporció entre els continguts d'hidrogen dels dos materials molt més elevada que la mesurada amb altres tècniques per als dos materials per separat. Possiblement, part de l'increment en el nombre d'ions d'hidrogen detectats en el a-Si_{1-x}C_x:H, és simplement un efecte de la mateixa tècnica de mesura. Pot passar que tant el rendiment de *sputtering* com la probabilitat d'ionització

canviïn fortament entre els dos materials, tant per efectes de matriu que poden afectar al rendiment de *sputtering* fent que les velocitats d'erosió siguin diferents, com per la presència de carboni que pot afectar sensiblement a la probabilitat d'ionització dels àtoms d'hidrogen. Aquests factors serien els que també podrien explicar l'absència de modulació en els perfils de silici al llarg de les multicapes.

Un altre dels trets comuns a tots els perfils d'hidrogen és una certa asimetria entre les dues interfícies (vegeu, per exemple la figura III.25), que, en el cas en que els espaiats siguin petits com per tenir una resolució prou bona, es tradueix en un desplaçament del màxim de detecció de l'hidrogen respecte del màxim del carboni, apareixent primer el de l'hidrogen. Aquest fet ha atret la nostra atenció, essent objecte d'un estudi més específic que es detalla a continuació.

Tot i que, com ja s'ha esmentat, aquesta tècnica no resulta la més adient per a estudiar les interfícies per la seva manca de resolució en profunditat, hi ha alguns aspectes de les interfícies que sí poden ser estudiats, com són les possibles asimetries entre els dos tipus d'interfícies que se'ns presentaran en una multicapa. Ha estat reportat per a multicapes modulades per dopatge n-i-n-i que existeixen asimetries en la incorporació d'hidrogen [Hundhausen *et al.* 1987], i s'han atribuït aquestes asimetries al procés de creixement. També per altres tècniques, i per a altres tipus de multicapes s'ha parlat sovint de asimetries en els dos tipus d'interfícies [Nakayama *et al.* 1989].

Per aquest motiu, una de les característiques comunes a tots els perfils, l'aparició del màxim en la detecció d'hidrogen sempre abans que el màxim en la detecció de carboni va fer pensar inicialment en algun efecte d'asimetria en la incorporació de l'hidrogen, essent més abundant aquest element en les interfícies entre a-Si:H crescut sobre a-Si_{1-x}C_x:H que no en les interfícies del a-Si_{1-x}C_x:H crescut sobre a-Si:H.

Per tal d'esbrinar aquest punt, s'han realitzat perfils d'una mateixa mostra en les dues direccions possibles: iniciant l'atac per la última capa dipositada, i iniciant-lo per la cara del substrat. Per tal d'evitar l'erosionar totalment el substrat amb el canó d'ions, cosa que, a més de ser molt costosa en temps, no ens hagués assegurat una uniformitat prou bona en arribar a la primera capa dipositada, s'ha optat per arrencar la capa del substrat. Per a aconseguir-ho, s'han assajat dos mètodes.

El primer consistia en utilitzar com a substrat una pastilla de KBr en pols premsada, que, després de ser-hi dipositada la mostra, seria dissolta amb aigua. Amb aquest mètode,

no s'ha aconseguit el resultat esperat, ja que, pel fet de tractar-se de KBr premsat, en la zona inicial del creixement de les primeres capes, la rugositat del substrat és excessiva com per a tenir zones uniformes del tamany del cràter, i la informació que s'obté prové de profunditats molt diferents.

El segon mètode, aquest amb resultats molt més bons, consistia simplement en arrencar la mostra utilitzant un adhesiu de contacte. Un cop sec, s'arrencava de la superfície del substrat, arrossegant alguns fragments de capa, que serien els analitzats. Tot i la no uniformitat en l'arrencament de la mostra, així com la curvatura inevitable dels fragments d'adhesiu i capa arrencats, els perfils analitzats han donat resultats prou bons.

La mostra triada per a realitzar aquest estudi ha estat dipositada especialment per a ser utilitzada com a test de resolució tant de la SIMS com de microscòpia electrònica de transmissió (TEM). Aquesta mostra consta de 17 capes de a-Si:H i 16 de a-Si_{1-x}C_x:H, amb gruixos variables, partint d'un gruix que fos fàcilment resoluble amb les dues tècniques, i estretint l'espaiat en un factor 2 fins arribar a un gruix limitat pel temps de gir del portasubstrats, una sèrie de capes dipositades amb aquest temps mínim, i gruixos creixents novament en un factor 2 fins arribar als valors inicials (vegeu figura III.27).

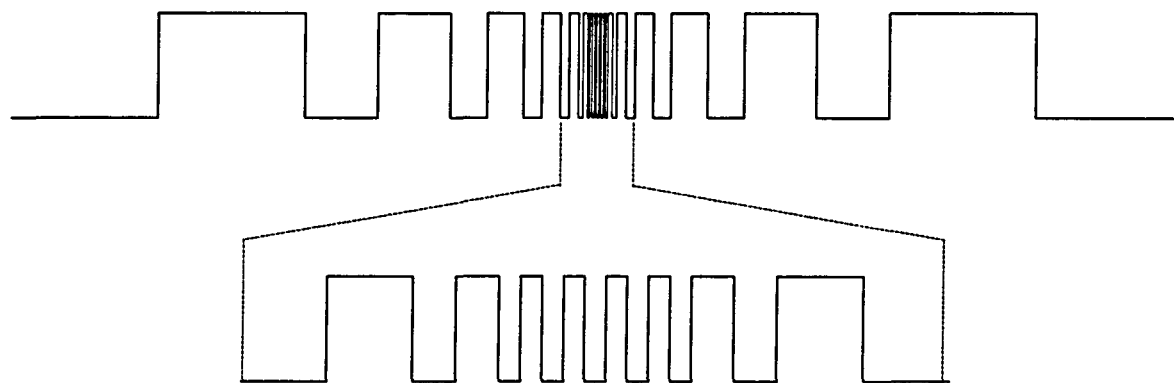


Figura III.27. Representació esquemàtica de la mostra M91H20, pensada com a test de resolució per a les tècniques de SIMS i TEM. La zona central està amplificada per a una major claredat, mantenint les proporcions reals.

A la figura III.28 pot veure's el perfil de SIMS d'aquesta mostra, en la que poden arribar a resoldre's les quatre primeres capes de a-Si_{1-x}C_x:H i les quatre darreres, perdent-se

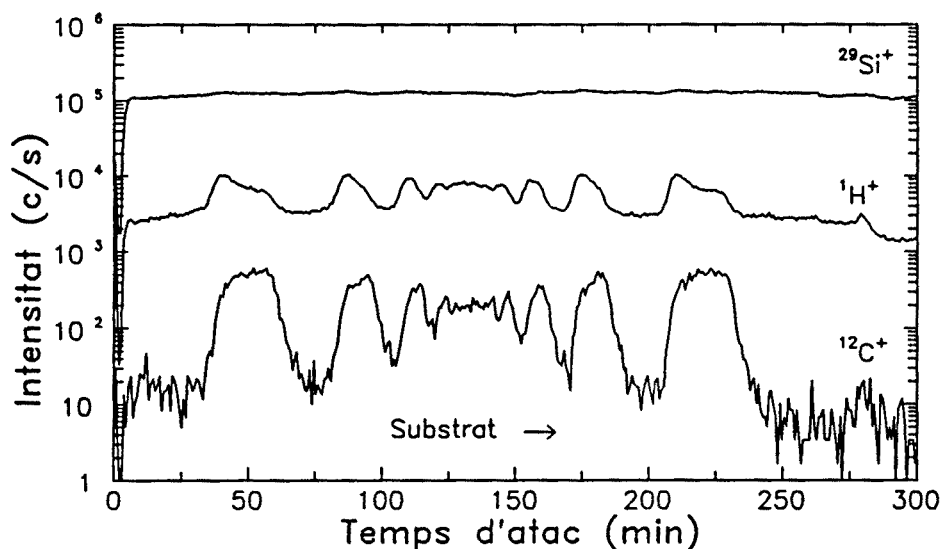


Figura III.28. Perfil de SIMS de la mostra M91H20 amb ions d'oxigen a 4 keV i 200 nA, iniciat per la darrera capa dipositada.

la modulació de la zona central de la mostra, i observant-se una reducció important del contrast en la modulació a mesura que es van estretint els espais de les capes. Això ens permet fixar la resolució en profunditat per a aquestes condicions (4 keV i 200 nA) en aproximadament 35 Å. En aquesta figura pot observar-se clarament la característica d'asimetria dels pics d'hidrogen que esmentàvem anteriorment.

El perfil obtingut de l'anàlisi de la mostra arrencada del substrat, iniciat per la primera capa dipositada, es troba a la figura III.29. Podem observar com la forma dels pics d'hidrogen continua essent la mateixa, independentment de la direcció de l'anàlisi. El que sí pot observar-se és una lleugera disminució del contrast en la detecció del carboni i de l'hidrogen entre les dues zones, atribuïble a la no uniformitat en l'arrencament dels fragments de mostra i a la curvatura de la mostra en tenir-la separada d'un suport rígid.

A la vista dels resultats obtinguts d'aquest experiment, podem concloure que sembla no existir cap tipus d'asimetria entre les dues interfícies, sinó que les asimetries detectades corresponen, més aviat, a efectes del canvi de matriu que afavoreixen la ionització de l'hidrogen.

En tot cas, el que sí es segur és que, en cas d'existir alguna asimetria entre els dos tipus d'interfícies, aquesta seria prou subtil com perquè pogués ser detectada amb qualsevol tècnica que impliqui un bombardeig amb ions, puix sembla ser que la barreja que provoca

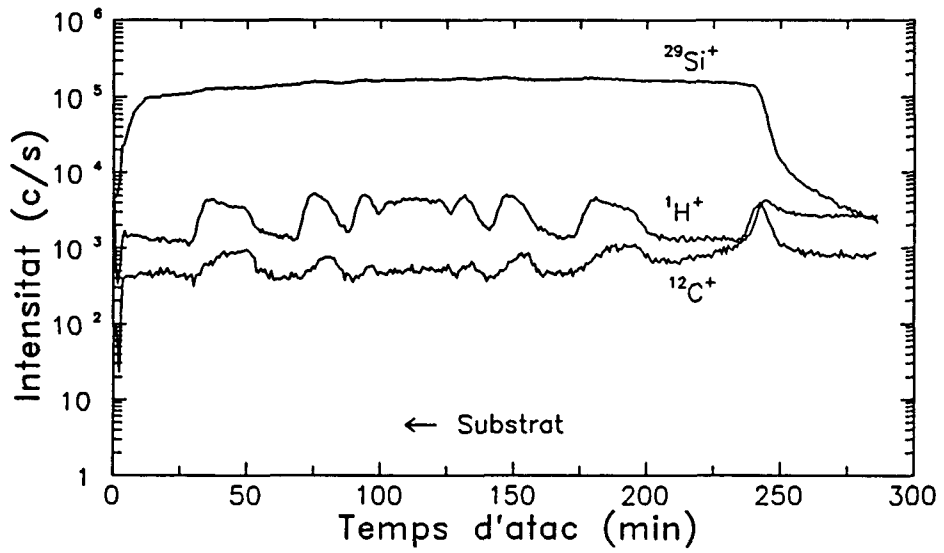


Figura III.29. Perfil de SIMS des del substrat de la mostra M91H20 amb ions d'oxigen a 4 keV i 200 nA.

aquest bombardeig és prou elevada com per emmascarar qualsevol tipus d'efecte d'aquest estil que es pugui produir.

III.2.5. Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)

L'observació de seccions transversals de multicapes amb microscòpia electrònica de transmissió ens ha permès de veure l'estructura d'apilament que presenten, així com fer una avaluació de la qualitat estructural de les interfícies.

III.2.5.1. Experimental

Les micrografies presentades ha estat obtingudes en el microscopi Hitachi H-800-MT dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona.

El voltatge d'acceleració utilitzat en totes les mostres ha estat de 200 kV.

La preparació de les mostres per a l'observació amb TEM és molt delicada i ha calgut separar la multicapa del substrat. Per a això hem utilitzat com a substrat pastilles de KBr, que es dissolen fàcilment amb aigua. Un problema que presenta aquest substrat és la seva rugositat, que repercuteix després en la rugositat de la multicapa i en la no uniformitat de les capes elementals.

Per desenganxar la mostra s'ha posat prèviament una gota de resina en la superfície per evitar la deformació de la capa en dissoldre la pastilla de KBr. Un cop desenganxada la capa, s'ha inclòs en una resina tipus *Spurr*. A partir de motlles de silicona s'han confeccionat els blocs que han estat sotmesos a un procés de polimerització en una estufa a 60°C durant 48 h. Posteriorment els blocs han estat tallats amb un ultramicrotòtom (REICHERT-JUNG, model Ultracut-E), utilitzant una ganiveta de diamant de 55°. Els talls obtinguts, de gruixos entre 70 i 90 nm han estat recollits en reixetes de coure amb una membrana suport de *formwar*. Aquesta tècnica, molt emprada en mostres biològiques, ha estat reportada per nosaltres per primera vegada com a tècnica de preparació per a aquest tipus de materials [Bertomeu *et al.* 1993].

Un dels avantatges més importants d'aquesta tècnica de preparació és la facilitat d'obtenir moltes zones de la secció de la mostra útils per a l'observació amb TEM, avantatge que compensa amb escreix la dificultat que suposa el tenir els talls ben perpendiculars a la direcció d'observació i l'inconvenient de la propagació de la rugositat del substrat a l'estructura de la multicapa, ja que les pastilles premsades de KBr, malgrat ser molt rugoses,

sempre presenten zones molt uniformes corresponents a petits fragments monocristal·lins, suficients per a disposar de zones de la secció sense rugositat.

S'ha utilitzat també una altra tècnica de preparació per a les mostres, encara que sense resultat. Aquesta tècnica, consisteix en, a partir de mostres dipositades sobre un substrat de silici cristal·lí, tallar dues peces petites i enganxar-les per la zona on hi ha mostra amb algun adhesiu de contacte. Després de tallar el bloc fins obtenir una secció de l'ordre de 350 μm , es procedeix a polir-lo mecànicament fins arribar a seccions de l'ordre de 30 μm . El darrer pas, consisteix en muntar aquesta mostra sobre una anella de coure i sotmetre-la a un aprimament iònic (*ion milling*) amb ions d'argó incidents amb una certa inclinació sobre la mostra, que gira constantment. Un dels inconvenients d'aquesta tècnica, és l'escassetat de zona útil per a l'observació de les seccions, ja que només es disposa d'una zona en forma de falca que sigui transparent als electrons. En el nostre cas, s'ha afegit a aquest inconvenient el de desenganxar-se la multicapa del substrat, possiblement per efectes tèrmics del bombardeig, que ha fet que la descartem com a tècnica de preparació.

III.2.5.2. Resultats experimentals

Per a l'obtenció d'imatges de seccions transversals de les multicapes, ha calgut localitzar prèviament una zona de la mostra en que la secció fos prou prima per permetre el pas dels electrons, estés perpendicularment a l'eix d'observació, i correspongués a una zona de mostra dipositada lluny de alguna frontera de gra de la pastilla de KBr. A la figura III.30 pot veure's l'aspecte que presenten les seccions de mostra observades amb pocs augments.

La mostra d'aquesta figura correspon a la M91H20, que és la de gruixos variables utilitzada com a test de resolució per a SIMS i TEM. Poden veure's algunes zones en que la mostra s'ha trencat segons la direcció de creixement, o altres zones en que, per efecte del tall o bé de la rugositat del substrat de KBr, hi ha discontinuïtat entre les franges que corresponen als dos materials.

Les figures III.31 a III.34 mostren algunes de les imatges obtingudes per a les multicapes dipositades. El contrast obtingut en les fotografies és fruit de les diferències en els coeficients d'absorció per als electrons en els dos materials, corresponent en tots els casos les capes més fosques a les de a-Si:H, amb un coeficient d'absorció més elevat. En cap d'elles s'observa cap tipus d'estructura de creixement columnar, sinó que el creixement

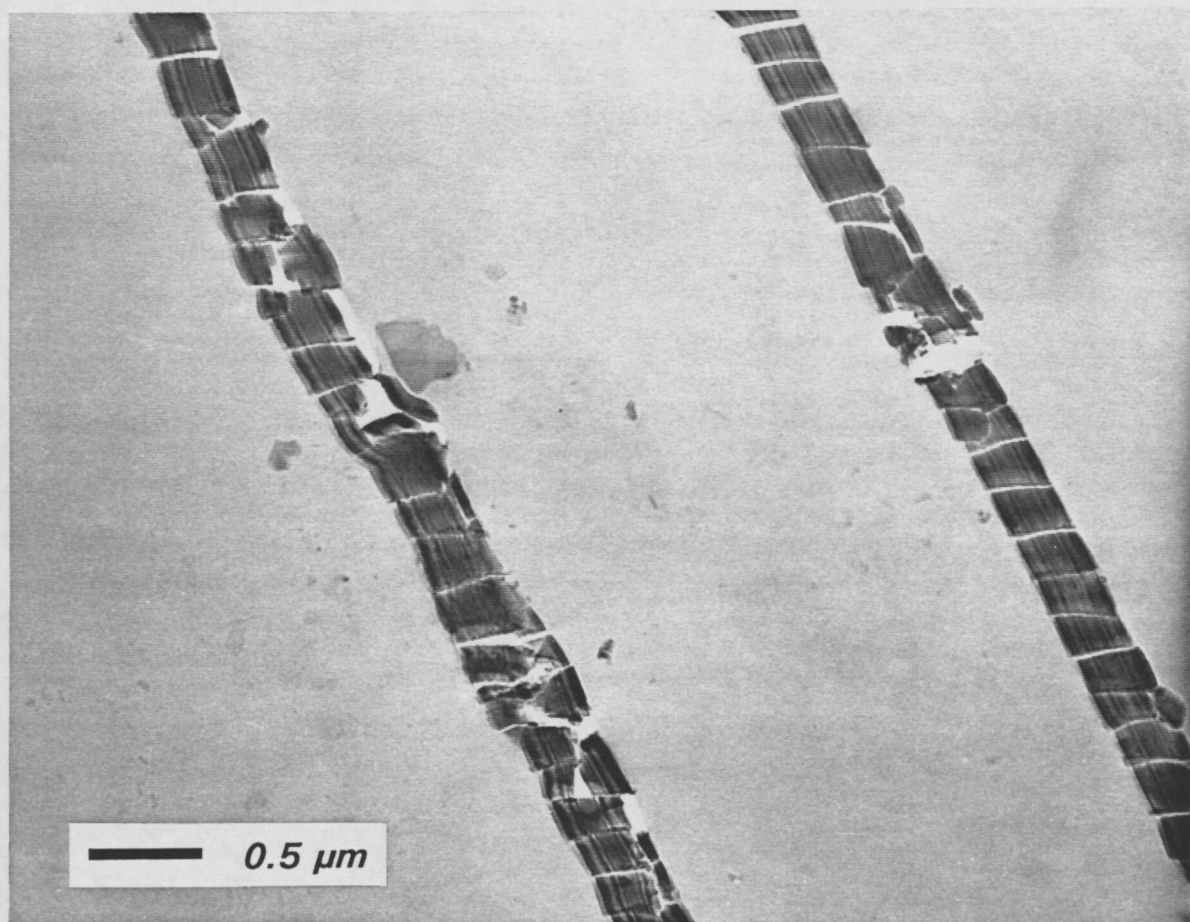


Figura III.30. Aspecte que presenten les seccions transversals de les multicapes vistes amb pocs augments. Aquesta imatge correspon a la mostra M91H20 (vegeu text).

sembla més aviat uniforme.

L'estructura granulada que pot observar-se en alguna de les imatges realitzades a més augments, com la III.31, correspon a la membrana de *formwar* utilitzada com a suport en les reixetes de coure. Aquesta figura en concret correspon a la mostra M91D29, de 10 bicapes i gruixos molt petits (un espaiat d'aproximadament 33 Å amb relació de gruixos aproximadament 1:1) dipositada amb la intenció de veure si la rugositat és prou baixa com per mantenir la modulació en composició sense que s'interconnectin les capes quan els gruixos són molt petits. Es veu com encara es manté l'estructura multicapa malgrat els gruixos.

En alguna de les imatges, per exemple la III.32, pot observar-se com a mesura que creix la capa hi ha una certa ondulació de llarg abast de les capes individuals, la qual cosa implicaria un cert increment de la rugositat superficial de la multicapa a mesura que

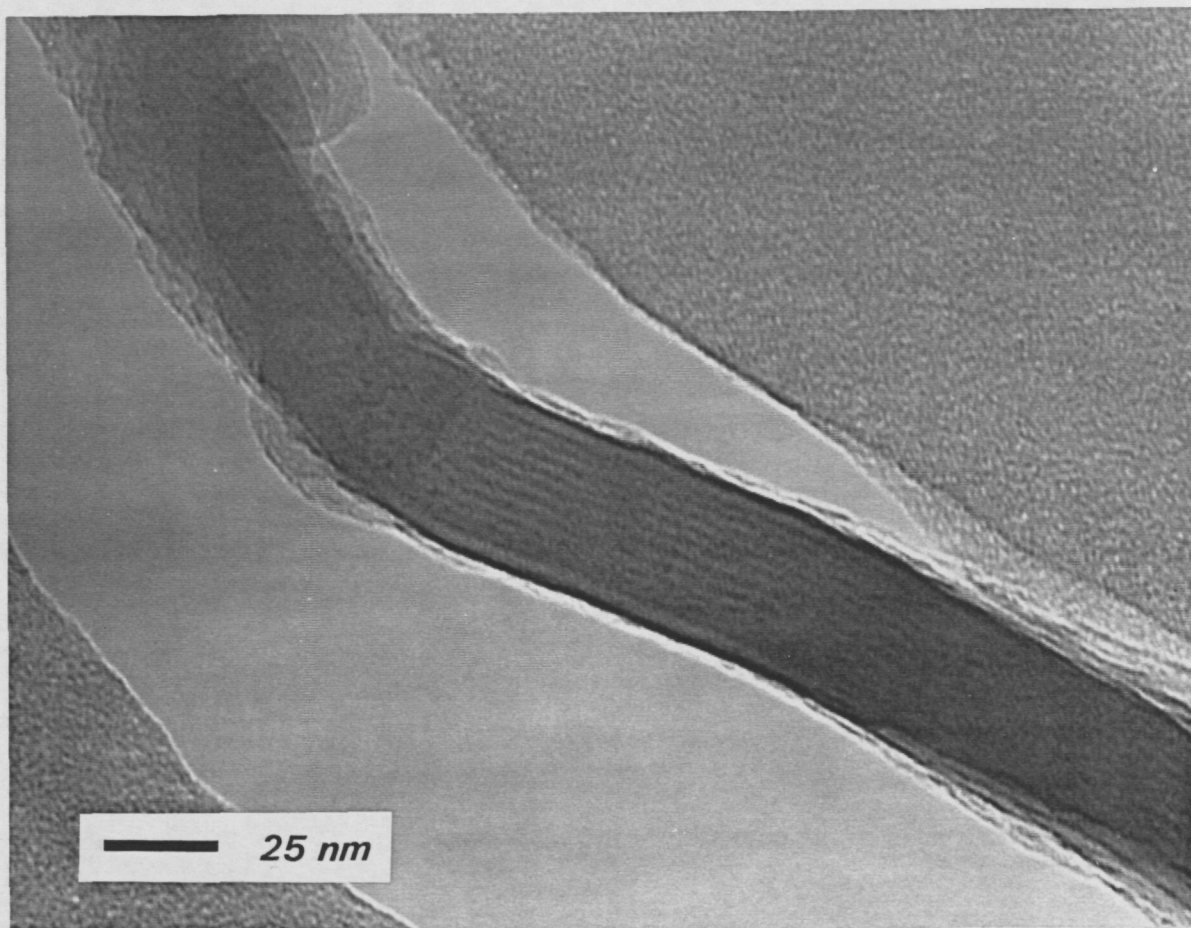


Figura III.31. Imatge de la multicapa M91D29 presa a 300.000 augments. Pot observar-se l'estructura granulada de la membrana utilitzada com a suport.

augmenta el nombre de capes. Aquest resultat, d'acord amb el reportat per Schwarz i col·laboradors per a multicapes a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H [Schwarz *et al.* 1991], en contradiu altres com els de Cheng i col·laboradors per a multicapes a-Si:H/a-SiN_x:H [Cheng *et al.* 1985a], on defensen que el creixement de la multicapa tendeix a suavitzar les rugositats pròpies del substrat. De tota manera, aquests darrers autors també reporten, en un altre article, comportaments diferents per a l'evolució de la rugositat al llarg de l'estructura, depenent del tipus de substrat [Cheng *et al.* 1985b]. També cal fer esment que el fet que es tracti de materials diferents pot influir en comportaments diferents de l'evolució de la rugositat. En el cas del a-Si_{1-x}C_x:H ha estat reportat repetidament que, en augmentar el contingut de carboni en les mostres, aquestes tendeixen a ser més poroses i a presentar una certa microestructura. Considerant això, fins i tot podria dir-se que l'estructura multicapa disminueix la rugositat que seria d'esperar, tot i que creixi al llarg de la multicapa.

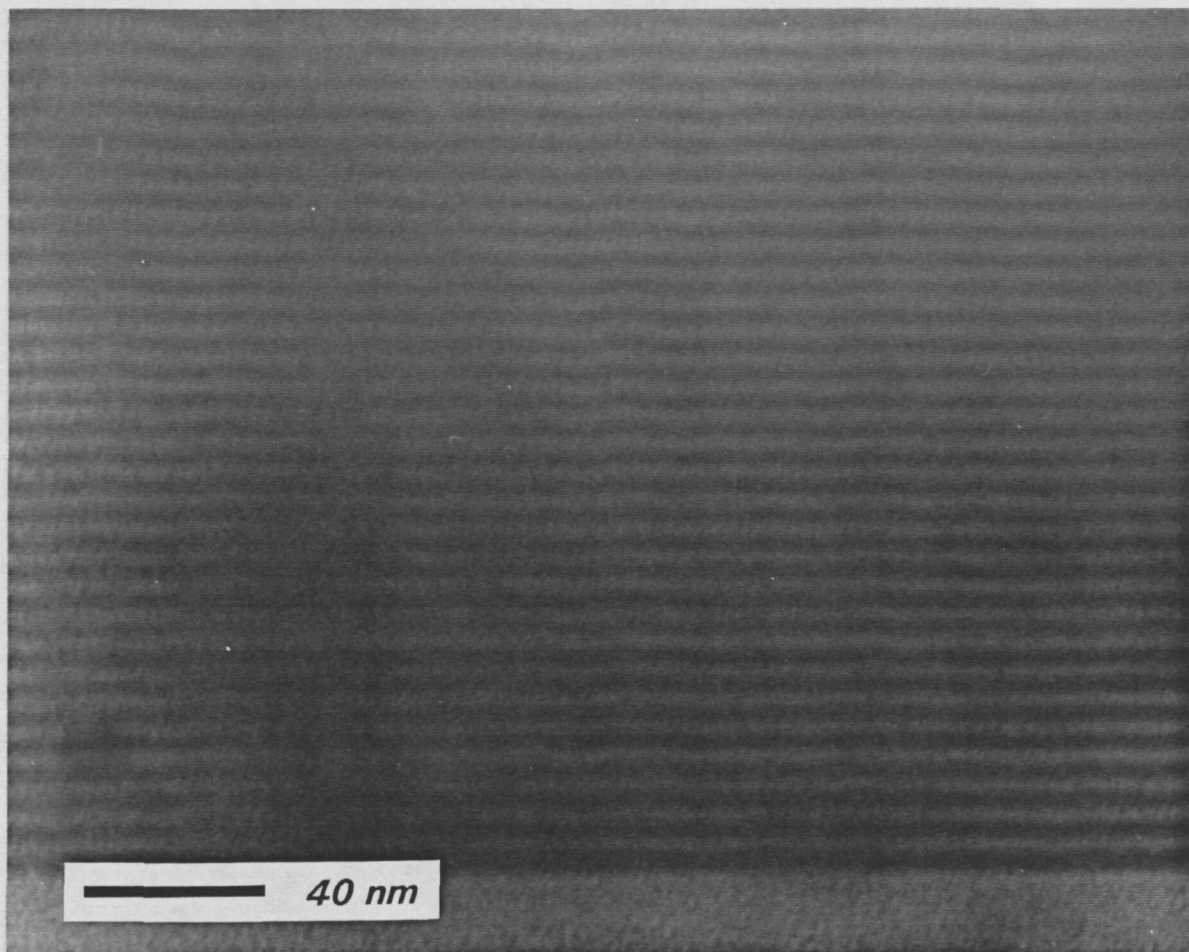


Figura III.32. Imatge de la multicapa M91E31 en la zona pròxima al substrat. A mesura que ens allunyem del substrat hi ha un lleuger increment de la rugositat.

En la figura III.33 pot observar-se una imatge de la multicapa amb més bicapes que hem dipositat: la M91F11, amb 100 bicapes. Hi ha zones de la imatge on encara es distingeix perfectament l'estructura d'apilament i es poden comptar les capes elementals, tot i ser les dimensions de la bicapa de l'ordre de 44 Å, observant-se, a més un bon manteniment de la periodicitat. En algunes zones pot observar-se com hi ha un cert creuament de les capes individuals i una pèrdua de l'estructura d'apilament en alguns llocs de la multicapa, fet també reportat per Deckman i col·laboradors per a multicapes a-Si:H/a-Ge:H [Deckman *et al.* 1985]. Tot i la coincidència dels resultats, tenint en compte la tècnica utilitzada per aquests autors per a la preparació de les mostres i la localització d'aquestes zones de creuament en prop de plegaments en la secció deguts al tall o a les fronteres de gra del substrat, ens inclinem a pensar que podria ser una conseqüència de la preparació de les mostres per a l'observació, més que una pèrdua real de l'estructura

d'aplilament. En tot cas, les dimensions de les capes elementals de a-Si:H, estimada en uns 7 Å dóna una idea de les possibilitats del sistema de dipòsit en quant a obtenció de multicapes amb gruixos molt petits.

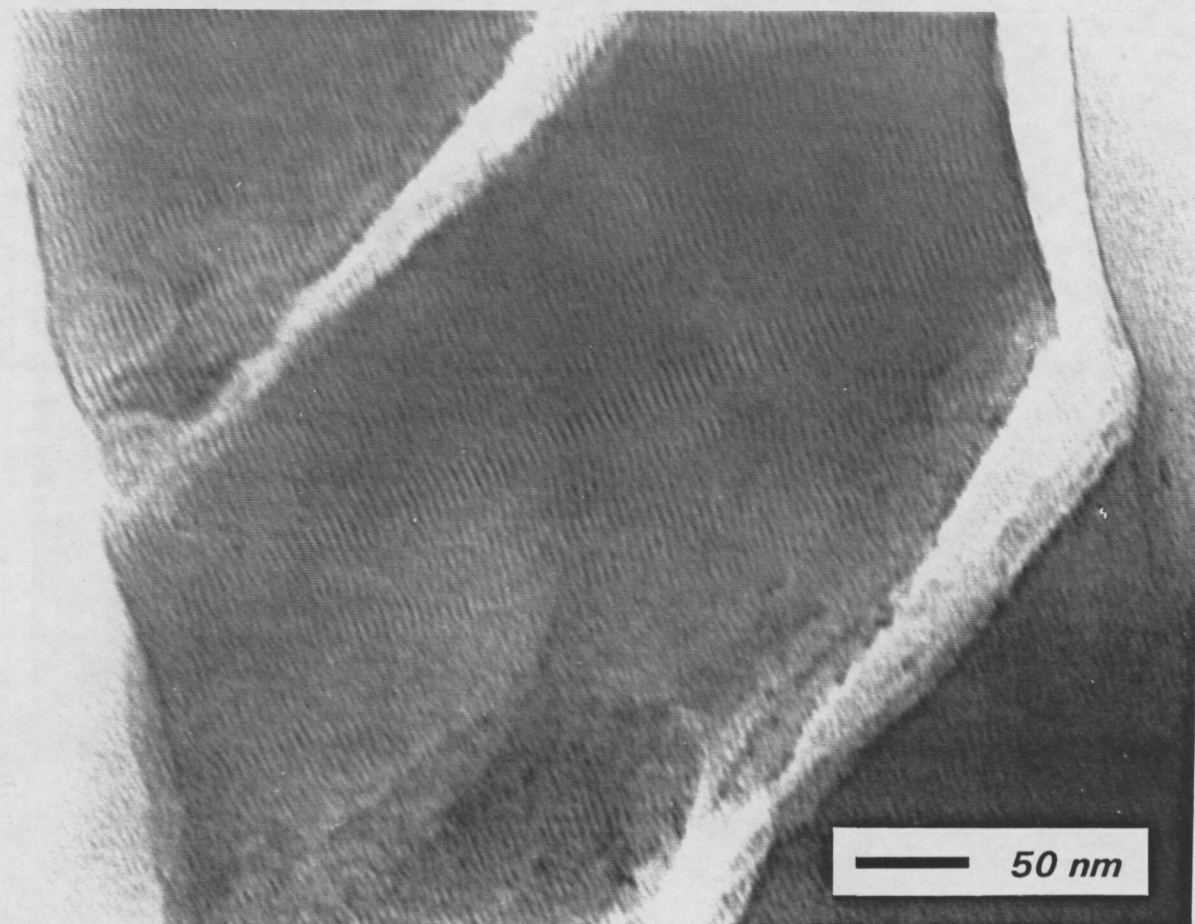


Figura III.33. Imatge de la multicapa M91F11 amb 100 bicapes. Malgrat observar-se el creuament entre algunes capes elementals i la presència d'algunes ondulacions, encara pot apreciar-se l'estructura d'apilament.

A més d'aquestes característiques de tipus qualitatiu sobre la morfologia i l'estructura de les mostres, la informació més immediata que es pot treure de les imatges de TEM de seccions transversals és la que fa referència als gruixos de cadascuna de les capes elementals, essent la manera més directa d'avaluar tant els gruixos relatius dels dos materials, com les possibles derives del gruix de les bicapes al llarg del procés de creixement d'una multicapa.

Pel que fa a la relació entre els gruixos dels dos materials, la mesura ja no és tan fiable, sobre tot en el cas d'espaiats molt petits (com és el cas de la figura III.33). Això és degut a que, per l'absència de cap tipus de microestructura apreciable, l'enfocament de

l'imatge és bastant difícil, i amb la imatge lleugerament desenfocada la relació aparent entre gruixos canvia substancialment. Cal esmentar també que, per tractar-se de materials amorfs, no tenim la possibilitat de ressaltar algun dels dos materials seleccionant amb un diafragma algun dels pics de difracció.

Cal fer esment que, per obtenir qualsevol mesura dels gruixos reals, hem de relacionar les distàncies mesurades sobre els negatius amb les reals a través del augment del microscopi, que sempre poden presentar alguna desviació del seu valor nominal, per la qual cosa, els gruixos mesurats amb aquesta tècnica han de ser considerats sempre amb un marge d'error important (de l'ordre del 5%).

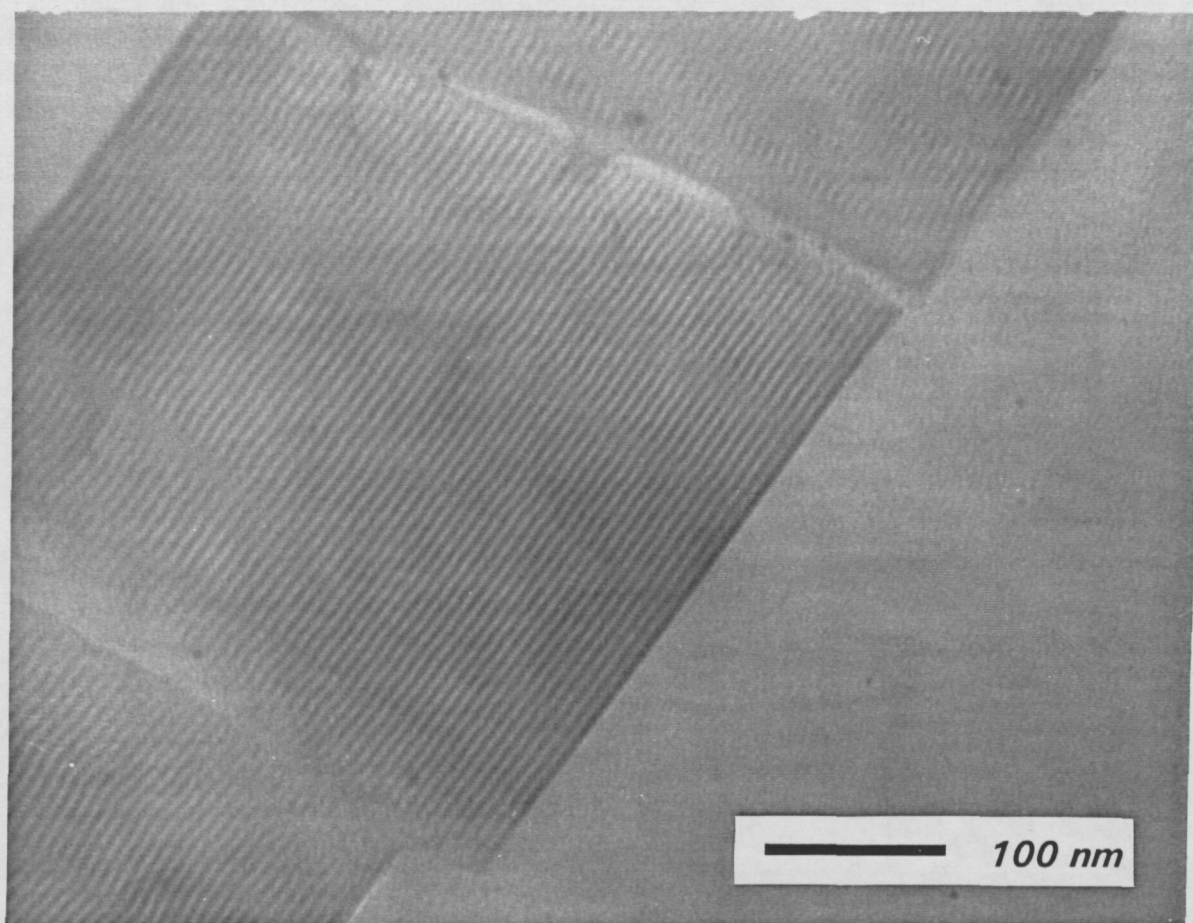


Figura III.34. Imatge de la secció utilitzada per estudiar el patró de difracció d'electrons i difracció òptica de la multicapa M91E31 (vegeu text).

L'amorfisme dels materials pot ser evidenciat mitjançant difracció de raigs X o d'electrons. Amb difracció d'electrons s'obté el patró d'anells difusos propi dels materials amorfs, i superposat a aquest hom hauria d'obtenir el patró de difracció que produiria

l'estructura multicapa, que hauria de correspondre a una sèrie de punts equidistants i simètrics respecte del màxim d'intensitat dels anells.

A la figura III.34 es mostra una zona de la multicapa M91E31 de 60 bicapes, on l'estructura d'apilament es manté en una zona prou gran, i que resultaria adient per obtenir aquest patró de difracció corresponent a la multicapa.

Malauradament, per la longitud màxima de càmera que disposavem en el nostre microscopi, per a les mostres d'espaiats més petits (els pics de difracció corresponents a la multicapa estan més separats) les posicions dels 3 o 4 primers ordres de difracció estarien situats molt prop del màxim d'intensitat del patró d'anells de l'amorf, amb la qual cosa no resulten visibles, i només pot apreciar-se l'estructura d'anells característica dels materials amorfs, sense que pugui observar-se cap tipus de patró degut a l'estructura multicapa.

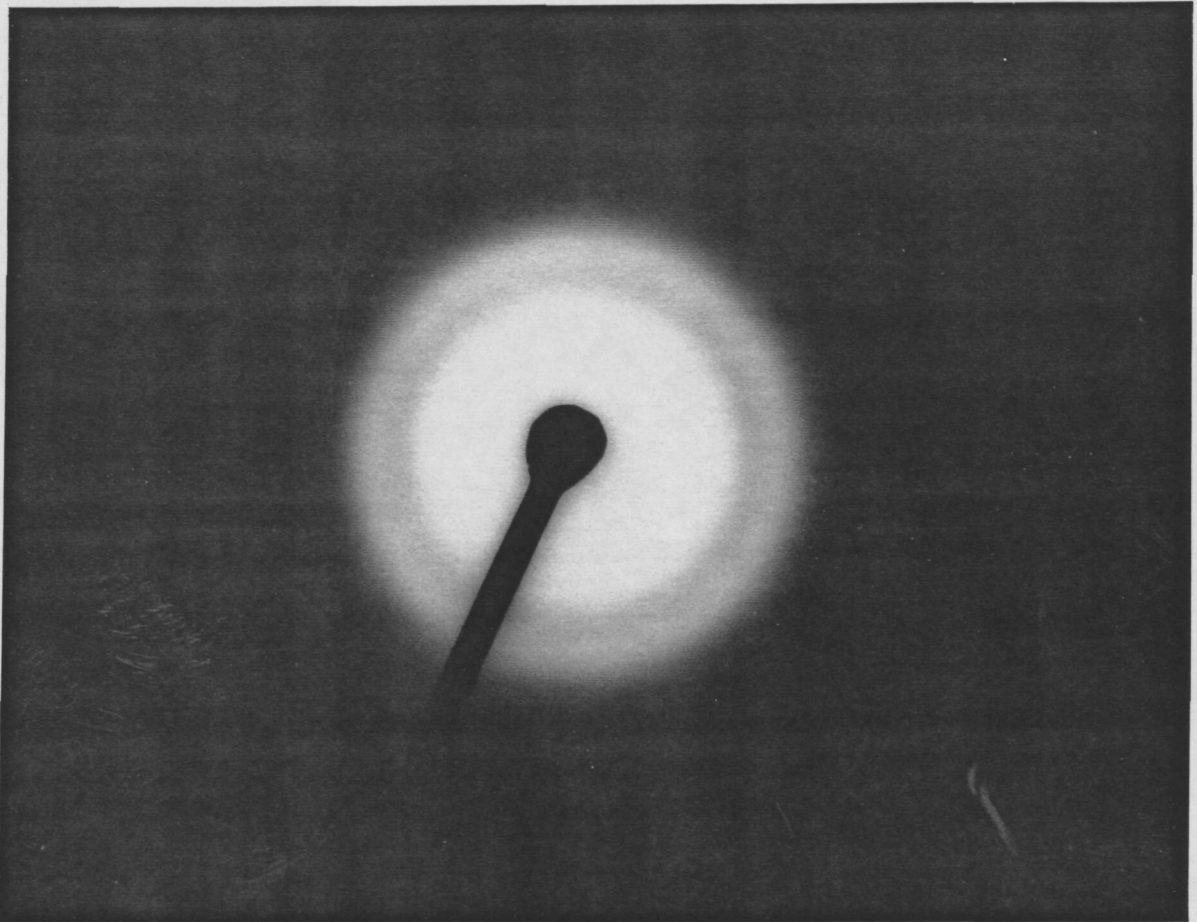


Figura III.35. Patró de difracció amb electrons de la mostra M91E31. S'observen els anells difusos propis dels materials amorfs, però no s'observa cap patró associat a l'estructura multicapa.

Per tal de treure alguna informació més quantitativa de les mostres, s'han obtingut patrons de difracció òptica, a partir dels negatius de seccions transversals i s'han analitzat digitalment algunes de les imatges.

Els patrons de difracció òptica s'han obtingut a partir dels negatius de TEM, amb l'ajut d'un làser d'He-Ne i un sistema formador d'imatges. Amb aquest sistema es poden obtenir els patrons de difracció dels negatius, és a dir, el seu espectre de freqüències en l'espai de Fourier. Mitjançant l'ús de patrons coneguts, hom pot obtenir amb molta precisió els gruixos que es mesurarien sobre el negatiu, que després hauran de ser convertits a gruixos reals a través dels augments del microscopi.

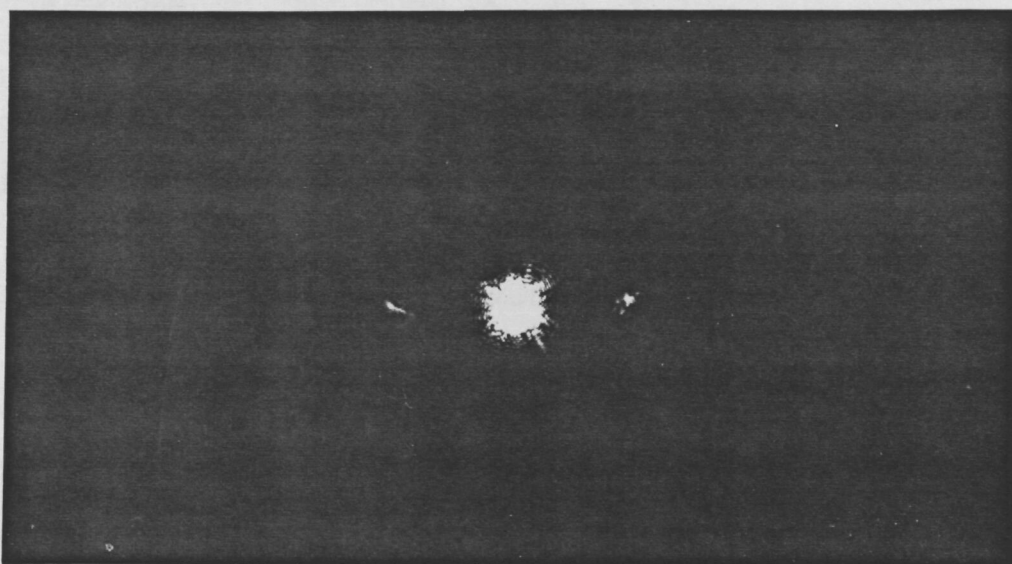


Figura III.36. Patró de difracció òptica a partir del negatiu de la micrografia de la figura III.34, corresponent a la mostra M91E31 (Sèrie 2).

A la figura III.36 es mostra un d'aquests patrons, corresponent a la mateixa zona de la multicapa de la figura III.34, per a la qual s'havia assajat la difracció d'electrons. En aquest patró de difracció òptica s'observa un pic lluminós central i dos pics menys intensos situats simètricament, corresponents a les freqüències 0, -1 i 1 en l'espai de Fourier.

Una de les possibilitats, almenys teòricament, de realitzar aquest experiment hauria de ser el poder determinar l'abruptesa de les interfícies, ja que el patró de difracció d'una xarxa de línies que variïn bruscament, en forma rectangular, hauria de ser diferent del que produiria una variació de tipus sinusoidal, apareixent en el primer cas moltes més freqüències

que en el segon. Malauradament, tot i considerant un perfil abrupte, les intensitats dels pics corresponents a les diferents freqüències en l'espai de Fourier, decauen de forma bastant ràpida, la qual cosa dificulta la detecció amb una pel·lícula fotogràfica de les freqüències elevades.

L'altre experiment que ens permet treure certa informació quantitativa de les imatges de TEM consisteix en digitalitzar la imatge amb una càmera CCD i un ordinador. Per a dur a terme aquesta tasca, hi ha una sèrie de precaucions a tenir presents. La primera fa referència a la linealitat de tots els processos implicats en l'obtenció de la imatge digitalitzada. Això implica el treballar en la zona lineal de la pel·lícula (i, per tant, no exposar-la excessivament), en cas de digitalitzar-la a partir del positiu en paper caldrà procurar que es mantingui aquesta linealitat, i, finalment, suposar que la resposta de la càmera és també lineal. L'altra precaució és optimitzar al màxim el procés de digitalització, mirant que el tamany real a que correspon un *pixel* de la imatge digitalitzada no sigui més gran que la resolució del microscopi (per no perdre resolució), però que tampoc sigui molt més petit (per no tenir excessiva informació supèrflua).

La digitalització d'una zona de la micrografia de la figura III.32, ens ha permès realitzar una estimació de la rugositat entre capes individuals. La zona seleccionada és un quadrat de 185 Å de costat aproximadament, i ha estat digitalitzada amb 4096 punts, la qual cosa ens dóna per a cada *pixel* un tamany aproximat de 2.9 Å, inferior a la resolució del microscopi en condicions òptimes.

A la figura III.37 es poden veure les corbes de nivell corresponents a la densitat òptica de la zona seleccionada. Per calcular la rugositat de les interfícies ens hem fixat en tots els *pixels* que presenten un valor de la densitat òptica promig del màxim i el mínim, i s'ha mesurat l'amplada en que es troben tots els pixels corresponents a una mateixa interfície. Amb aquest procediment s'han trobat desviacions màximes del valor promig de l'ordre de 6 Å.

Malgrat tot, aquest valor ha de ser considerat només com un paràmetre indicatiu, ja que l'obtenció d'imatges de TEM de materials amorfs es veu dificultada per la no aplicabilitat d'algunes tècniques utilitzades en els cristal·lins, com poden ser el filtrat en el pla de Fourier utilitzant diafragmes per tal de seleccionar algun pic de difracció d'un dels materials, dificultant per tant, el correcte enfocament de la imatge.

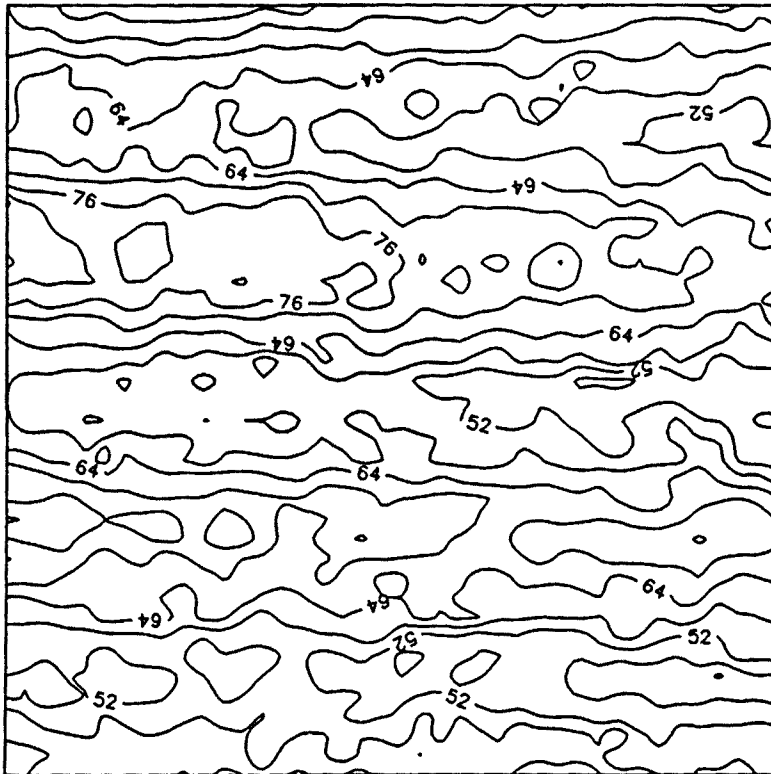


Figura III.37. Corbes de nivell corresponents a la densitat òptica de la zona digitalitzada de la micrografia de la figura III.32. De la desviació d'una mateixa corba de la seva posició promig s'ha obtingut una estimació de la rugositat.

El resultat pot veure's afectat pel procés de preparació de la secció transversal, per la presència del patró granulat de la membrana de suport, o per una lleugera desviació del pla de la secció respecte de la perpendicular del pla d'observació. En aquest darrer cas, la relació entre les distàncies típiques dels espaiats en una multicapa, respecte dels valors del camí recorregut pels electrons, podria produir un promig de la rugositat interfacial, donant lloc a imatges que presentessin un perfil composicional aparent molt gradual.

A la figura III.38 pot veure's una representació tridimensional de l'aspecte que presenta la densitat òptica de la zona digitalitzada de la figura III.32. Pot observar-se un perfil pràcticament sinusoidal de la densitat òptica (que seria coherent amb els resultats del patró de difracció obtinguts per a la mateixa mostra), encara que, per tots els factors abans esmentats i per les possibles manques de linealitat en tots els processos implicats per obtenir l'imatge digitalitzada, aquesta forma dels perfils de densitat òptica pot allunyar-se de forma considerable de les variacions de densitat dels materials en les seccions transversals estudiades.