



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

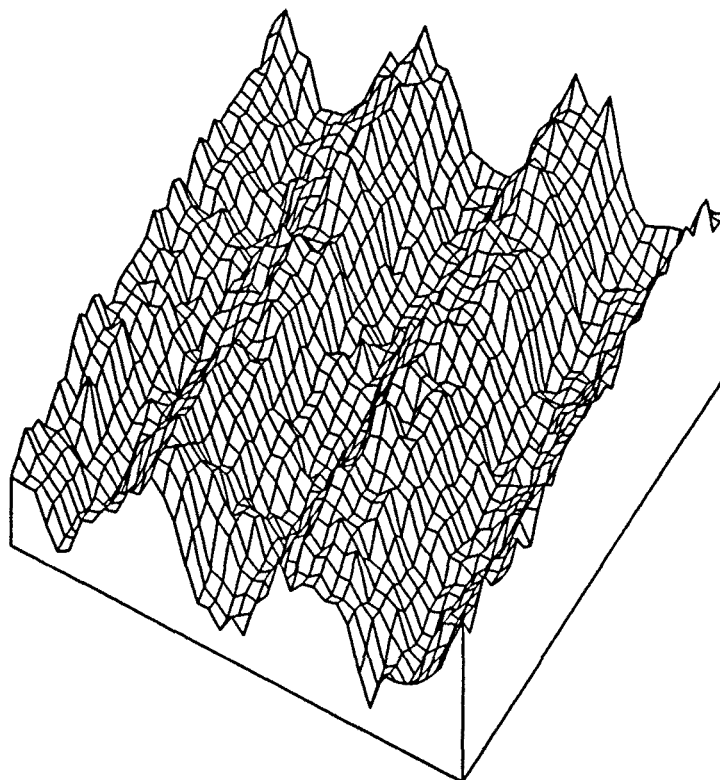


Figura III.38. Representació tridimensional de la densitat òptica de la zona digitalitzada de la micrografia de la figura III.32.

Per tal d'obtenir algun tipus més d'informació sobre les interfícies, a l'hora que es realitzés un test de resolució s'ha observat amb aquesta tècnica la mostra M91H20. En aquesta mostra es va preferir no corregir l'adaptació d'impedàncies ni la pressió, per tal de veure com influeixen les petites derives d'aquests paràmetres que s'observen habitualment sobre la velocitat de creixement (vegeu apartat II.3.3).

A la figura III.39 es presenta una imatge d'aquesta mostra. Pot apreciar-se en la zona central com malgrat desaparèixer l'estructura d'apilament, encara es pot observar un cert rastre d'aquesta. Els gruixos teòrics que s'haurien d'obtenir per a aquesta zona central haurien de ser de l'ordre de 5-7 Å (cal tenir present que hi ha una gran incertesa en aquests gruixos, puix, pel curt temps de dipòsit de cada capa, pot tenir molta influència el temps en què el portasubstrats està girant i no sabem com pot afectar això a la velocitat de creixement. Malgrat això, sembla que l'estructura d'apilament està ben definida fins arribar a capes de l'ordre de 10 Å, tot i que aquests resultats s'haurien de considerar amb les mateixes precaucions que ja s'han esmentat per a valorar la informació sobre la rugositat i la abruptesa

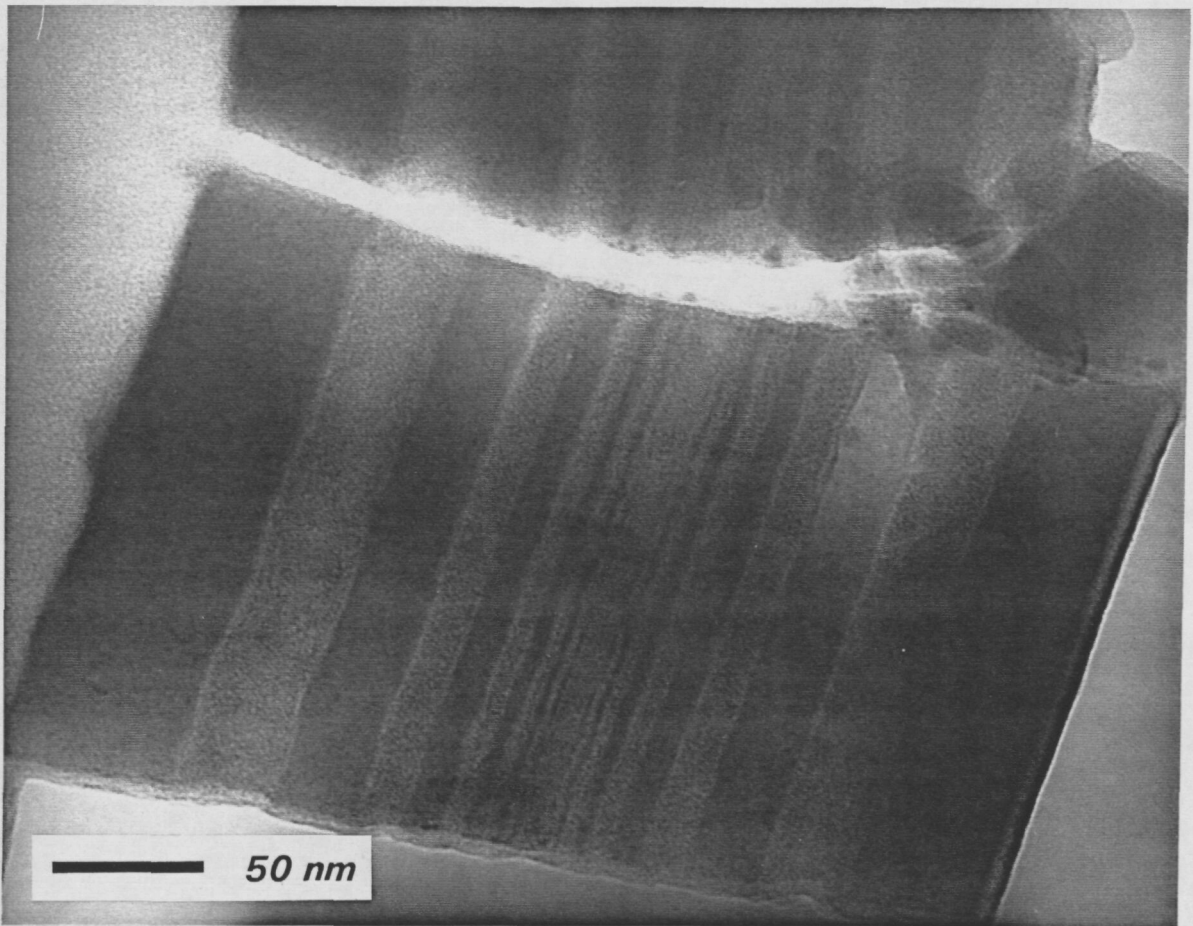


Figura III.39. Imatge d'una secció transversal de la mostra M91H20.

de les interfícies.

En la mateixa imatge, pot observar-se com existeix una petita deriva en la velocitat de creixement, manifestada en les diferències de gruix entre capes dipositades amb el mateix temps en la zona d'eixamplament i en la zona d'estretiment dels gruixos. La zona corresponent a una velocitat de creixement més petita correspon als moments inicials de la descàrrega. Aquesta deriva en la velocitat de creixement és conseqüència de la lleugera deriva en la pressió (augmenta) i en l'autopolarització (disminueix), que a la vegada pot ser deguda al material que es va dipositant sobre els elèctrodes.

Hom pot veure que les variacions en la velocitat de creixement poden ser prou significatives (de l'ordre d'un 10%) quan hom manté fixada la potència, l'adaptació d'impedàncies i la secció de bombeig i permet que la pressió i la tensió d'autopolarització derivin lliurement.

Tret d'algun cas aïllat com l'esmentat, la regularitat dels espaiats al llarg de tota l'estructura és molt bona en totes les multicapes, ja que en tots els casos s'ha anat corregint manualment la secció de bombeig i l'adaptació d'impedàncies per tal de mantenir la pressió i l'autopolarització constants.

III.2.6. Reflectometria de Raigs X (XRR)

Aquesta tècnica, anomenada també per molts autors difracció de raigs X a angle baix (LAXRD), permet mesurar amb molta precisió gruixos de capes fines i fer avaluacions de la seva composició, de les rugositats de les interfícies i de variacions de la densitat electrònica en profunditat (en el cas d'una multicapa aquestes variacions correspondran als diferents materials, i, per tant, permetrà treure informació dels gruixos relatius dels materials i dels gruixos de la bicapa elemental).

Malgrat ser interessant el disposar d'un equip que permeti treballar a angles baixos, molts dels resultats que es reporten han estat mesurats en difractòmetres de pols convencionals, amb resultats prou bons. Això fa que sigui una tècnica assequible i la més utilitzada. Aquesta tècnica presenta també l'avantatge de no ser destructiva. L'únic requeriment és disposar de substrats molt uniformes.

III.2.6.1. Principi de la tècnica

La Reflectometria de Raigs X no és pròpiament una tècnica de difracció, encara que utilitza la geometria de Bragg (vegeu figura III.40) i se solen emprar difractòmetres convencionals, per la qual cosa sovint es parla, fent un abús de llenguatge, de difracció de raigs X a angle baix.

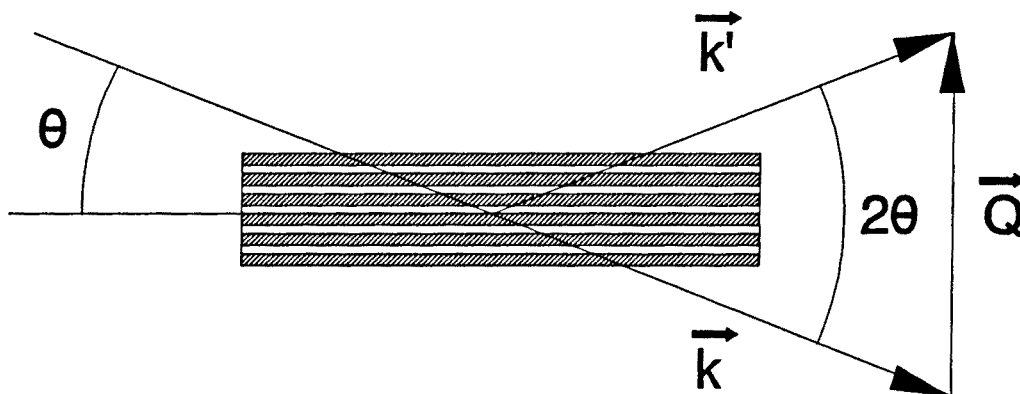


Figura III.40. Representació esquemàtica de la geometria de Bragg en una multicapa.

En el cas de la difracció, el que hom mesura són les interferències constructives que es produeixen fruit de la difusió dels raigs X per la densitat electrònica dels àtoms. Perquè aquestes interferències es produeixin cal que hi hagi un ordenament periòdic en les posicions dels àtoms. De fet, hom pot pensar en una multicapa com en una estructura periòdica de densitat electrònica (les densitats electròniques promig de cadascun dels materials que formen l'estructura). Segons aquest esquema, hom podria determinar a partir dels pics de difracció, els gruixos de les bicapes elementals aplicant la llei de Bragg:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{III.10})$$

on λ és la longitud d'ona de la radiació utilitzada, n és l'ordre de difracció, d és la separació entre plans consecutius i θ és l'angle que forma el feix incident amb els plans que difracten.

Aquesta visió, bastant simplista, és suficient per a treure informació de la periodicitat, encara que hi ha un fenomen observable als espectres experimentals, que consisteix en un desplaçament sistemàtic dels primers ordres cap a angles alts, que ja suggereix la incorrecció d'aquesta visió.

La visió més correcta, i també més senzilla, d'aquesta tècnica és la purament òptica, analitzant el comportament de la radiació X en incidir en un medi (o successió de medis) caracteritzat per un índex de refracció, que, en general, serà complex (vegeu figura III.41) [Underwood i Barbee 1981].

A angles d'incidència molt petits, la radiació X és reflectida totalment per les superfícies dels sòlids. A partir d'un cert angle crític, conegut com angle de Brewster (per a la majoria de materials, per a la radiació X aquest angle està situat entre 0.1 i 1°), la reflectivitat de la superfície comença a decaure ràpidament. En el cas ideal d'un material no absorbent, amb una superfície perfectament plana, sense interfícies, i sense cap tipus de capa dipositada o absorbida en la superfície, la reflectivitat decau proporcionalment a $(2\theta)^{-4}$ a partir de l'angle crític θ_c .

En el cas que la superfície presenti una certa rugositat, el decaïment de la reflectivitat és molt més ràpid, permetent mesurar rugositats de l'ordre d'1 nm.

En el cas que sobre la superfície hi hagi una certa capa fina d'algun material, apareixeran unes franges d'interferència (franges de Kiessig). Com més gran sigui la diferència entre els nombres atòmics de la capa i del substrat, major serà l'amplitud d'aquestes franges. El període d'aquestes interferències en la reflectivitat variarà de forma

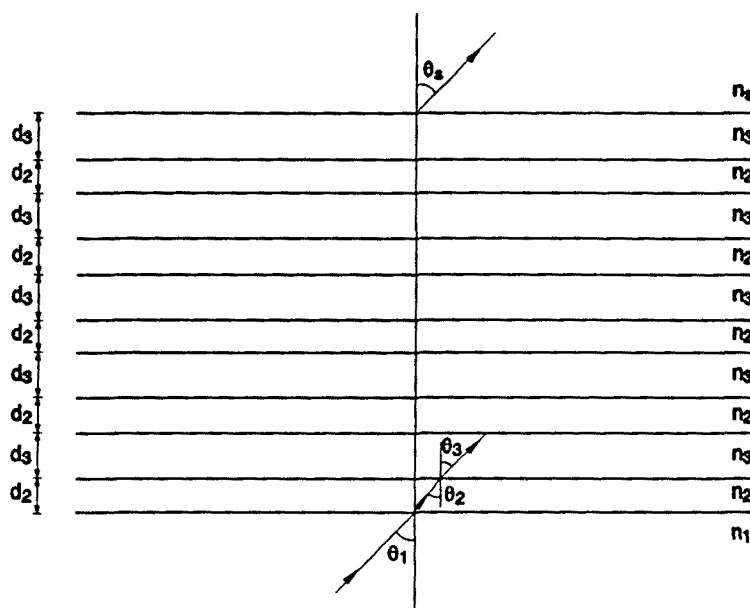


Figura III.41. Esquema utilitzat per al càlcul dels espectres de Reflectometria de Raigs X basat en l'òptica de multicapes.

inversament proporcional al gruix de la capa. En el cas que hi hagi diferents capes, cadascuna produirà un grup de franges, fent que es puguin produir interferències constructives o destructives entre elles, donant lloc a màxims molt pronunciats. Les posicions angulars d'aquests màxims coincideixen amb les que hom obtindria de la llei de Bragg, introduint, a més, els desplaçaments en les posicions, no explicables amb aquesta llei.

Els pics corresponents al primer ordre de la llei de Bragg per a les periodicitats típiques de multicapes de semiconductors amorfs estaran situats, per a les longituds d'ona més habituals en Raigs X, en la zona d'angles baixos ($2\theta < 5^\circ$). Quan la periodicitat en l'estructura sigui més gran d'uns 200 Å, els pics de primer ordre cauran en la zona de reflexió total.

III.2.6.2. Sistema experimental

Les mesures de reflectometria de Raigs X s'han realitzat a un difractòmetre de pols SIEMENS D500. Cal remarcar que aquest aparell no disposa dels accessoris necessaris per a realitzar mesures a angles baixos, la qual cosa dificulta enormement el procés de mesura, fent crítica l'alineació del feix i la posició de la mostra al preparar-la.

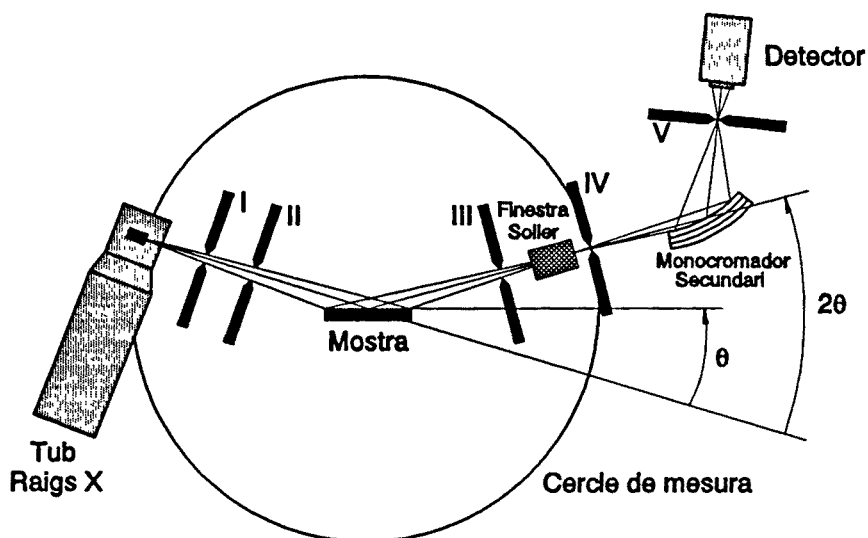


Figura III.42. Esquema del difractòmetre de pols utilitzat per a les mesures de Reflectometria de Raigs X.

L'esquema del difractòmetre emprat es troba a la figura III.42. La font de radiació és un tub de raigs X amb anticàtode de coure. La radiació utilitzada és la K_{α} del Cu que té una longitud d'ona de 1.5418 Å. Les condicions de treball del generador d'alt voltatge han estat de 40 KV i 20 mA. Per a les nostres mesures vam utilitzar unes amplades per a les finestres I, II, III i IV de 0.3° , 0.3° , 0.3° i 0.018° respectivament.

Les multicapes mesurades han estat crescudes sobre vidre de portaobjectes de microscopi o sobre oblees de silici cristal·lí.

Per al posicionament de les mostres en el difractòmetre, es va fer un primer intent, amb un portamostres estàndard per a mostres en pols alineant la mostra amb les vores del portamostres, suposant que en aquest moment tindríem la mostra en la posició adient. S'ha vist que els resultats no eren tot el bons que desitjàvem i que depenien del posicionament de la mostra, canviant el resultat d'una mateixa mostra cada cop que es tornava a muntar.

Per tal de millorar els resultats i fer més fiables les mesures s'ha utilitzat un portamostres dissenyat i construït en el nostre laboratori que permet desplaçaments verticals de la mostra de l'ordre de la centèsima de mil·límetre [Ferrater 1990].

Per tal de corregir les possibles incorreccions en el muntatge de la mostra, així com les possibles inclinacions de la multicapa sobre el substrat degudes a inhomogeneïtats, s'ha treballat amb els dos angles θ (el que forma el feix incident amb el pla de difracció) i 2θ (el

que forma el feix difractat amb l'incident) desacoblat, és a dir, el valor de 2θ no és el doble de θ . Abans de realitzar una mesura s'ha buscat manualment la posició del pic corresponent al primer ordre de difracció, mantenint l'acoblament dels angles θ i 2θ . Un cop trobat el màxim s'han desacoblat els angles i s'ha variat lleugerament l'angle d'incidència θ , mantenint fixa la posició del detector, donada per l'angle 2θ , fins trobar la parella d'angles que dona el màxim nombre de comptes. Un cop trobats aquests valors dels angles s'han tornat a acoblar i s'han variat novament. Aquest procés es repeteix fins a maximitzar la intensitat del pic. Un cop finalitzat aquest procés s'obté el valor de l'angle Ψ ($\Psi = \theta - 2\theta/2$) i ja es pot mesurar l'espectre de manera automàtica introduint aquest desacoblament.

III.2.6.3. Resultats experimentals

Malgrat les possibilitats potencials d'aquesta tècnica, la manca d'un sistema experimental adient per a treballar a angles baixos fa que no es pugui treure tot el profit desitjat dels resultats experimentals, essent molt difícil el poder treure una informació quantitativa sobre les interfícies de les mostres dipositades.

Les informacions més útils que hom ha pogut treure amb aquesta tècnica fan referència a la determinació dels gruixos de les bicapes elementals, a la qualitat de les estructures en quant a manteniment de la periodicitat de la bicapa elemental, i a una avaluació molt qualitativa de l'abruptesa o rugositat de les interfícies (ambdues magnituds són equivalents des del punt de vista d'aquesta tècnica: vegeu figura III.43).

Pel que fa als gruixos, existeix un desplaçament sistemàtic dels diferents ordres de les reflexions cap a angles grans, que es fa molt més palès per a ordres baixos. Aquest efecte, pot tenir diversos orígens. Entre els factors que poden produir aquest desplaçament, en destacarem dos: L'amplada de la finestra Soller i un alineament defectuós de la mostra.

L'amplada de la finestra Soller (vegeu figura III.42) limita la divergència angular del feix. Aquesta amplada (2° en el nostre difractòmetre) provoca un desplaçament cap a angles més elevats dels pics que es troben a angles molt baixos, però aquest comportament pot corregir-se matemàticament amb l'expressió [Klugg i Alexander 1954]:

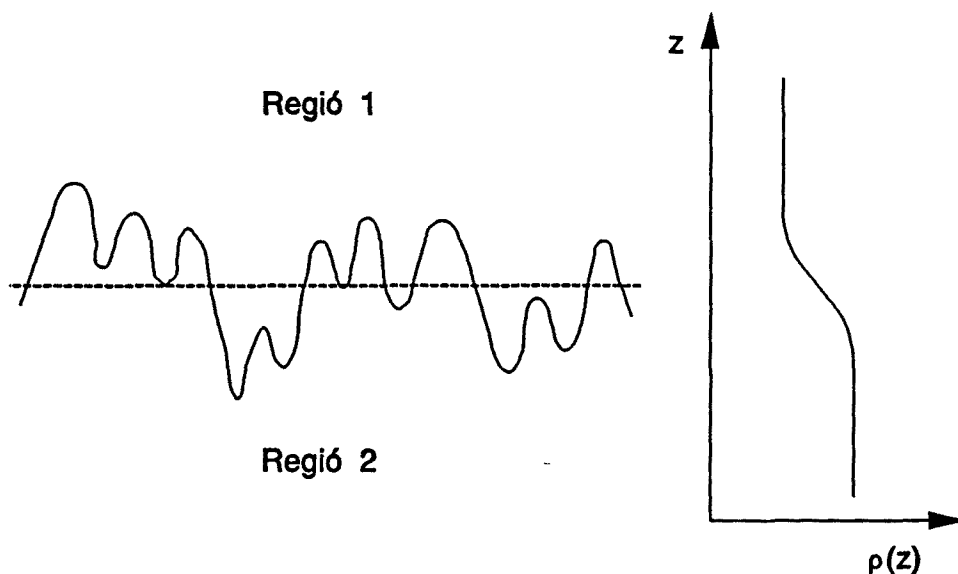


Figura III.43. Perfil de densitat electrònica corresponent a una interfície rugosa entre dos materials.

$$\Delta(2\theta) = -\frac{1}{48} \delta^2 \cot 2\theta \quad (\text{III.11})$$

on δ és l'amplada angular de la finestra Soller.

A la figura III.44 es presenta la correcció $\Delta(2\theta)$ que cal aplicar per tal d'obtenir la posició angular correcta que es mesuraria en condicions ideals del feix (sense cap tipus de divergència).

L'altre factor que pot provocar un desplaçament dels angles correspondria a un muntatge defectuós de la mostra, fent que aquesta estigués desplaçada en la direcció vertical. Un desplaçament d'aquest tipus provocaria en els angles mesurats un error que seguiria l'expressió [Klugg i Alexander 1954]:

$$\Delta(2\theta) = -\frac{2\Delta x}{R} \cos \theta \quad (\text{III.12})$$

on R és el radi del cercle de mesura (en el nostre cas 30 cm).

A la figura III.45 es presenta la correcció que caldria realitzar en el cas d'un desplaçament Δx de 0.5 mm en la direcció vertical. Pot observar-se com aquesta segona correcció malgrat presentar valors semblants a la de la finestra Soller amb desplaçaments raonables de la mostra, varia molt menys amb l'angle.

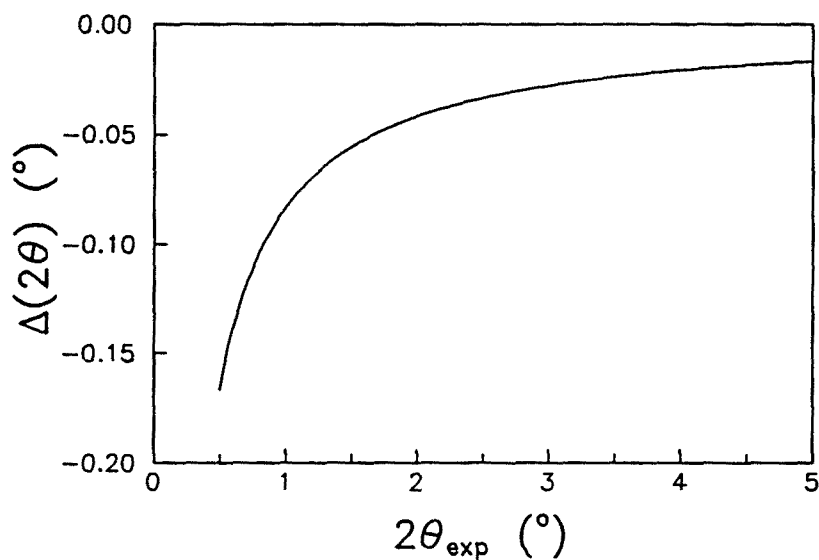


Figura III.44. Correcció angular deguda a l'amplada de la finestra Soller (2°).

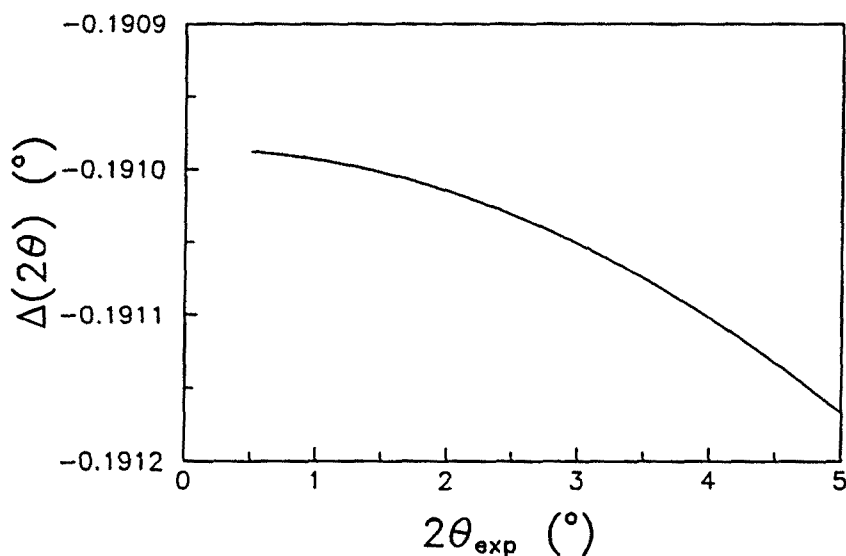


Figura III.45. Correcció angular deguda a un desplaçament vertical de 0.5 mm de la mostra.

En el present treball s'ha optat per aplicar la primera correcció, la de l'amplada de la finestra Soller, que ja explica de forma raonable els desplaçaments observats.

Hi ha una altra correcció que seria aplicable, però que no afecta a les posicions angulars, sinó a les intensitats. Aquesta és la dels factors de Lorentz i de polarització [Klugg i Alexander 1954] i que ve donada per:

$$L-p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \quad (\text{III.13})$$

Les intensitats experimentals hauran de ser dividides per aquest factor quan es vulgui realitzar algun tipus de quantificació que utilitzi els valors de la intensitat o les àrees integrades dels pics. Aquest factor, que és ignorat normalment per angles alts, resulta molt important a angles baixos (vegeu figura III.46).

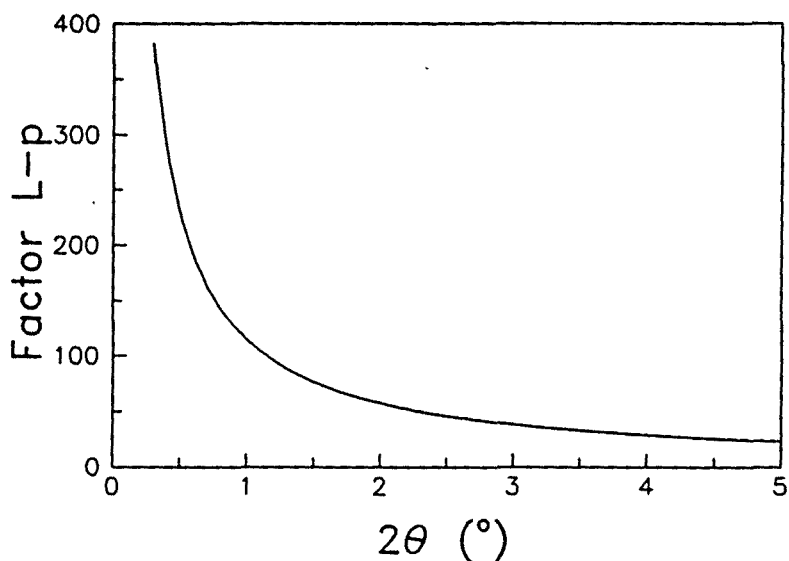


Figura III.46. Correcció a la intensitat deguda al factor de Lorentz-polarització.

Per a la mesura de gruixos amb aquesta tècnica, s'ha aplicat prèviament la correcció de la finestra Soller, i s'ha definit una funció error consistent en la desviació quadràtica dels valors experimentals (ja corregits) de les posicions angulars dels diferents ordres de reflexió i els valors teòrics. Aquesta funció error s'ha minimitzat amb el gruix de la bicapa com a únic paràmetre.

Per a dur a terme aquesta tasca ha calgut identificar prèviament els diferents ordres de reflexió, cosa que en algunes mostres ha resultat difícil per la disminució d'intensitats d'alguns pics (ocasionades per les relacions entre els gruixos de les capes elementals), i per l'aparició d'alguns pics satèl·lits d'origen no gaire clar en algunes de les mostres.

A les figures III.47 a III.53 es presenten alguns dels espectres de XRR, amb la correcció d'amplada de la finestra Soller ja realitzada. Els espectres s'han presentat en escala logarítmica per a facilitar l'observació dels ordres més elevats. En totes les figures es

presenta, a més de l'espectre, el perfil de reflexió (*rocking curve*) corresponent al primer ordre.

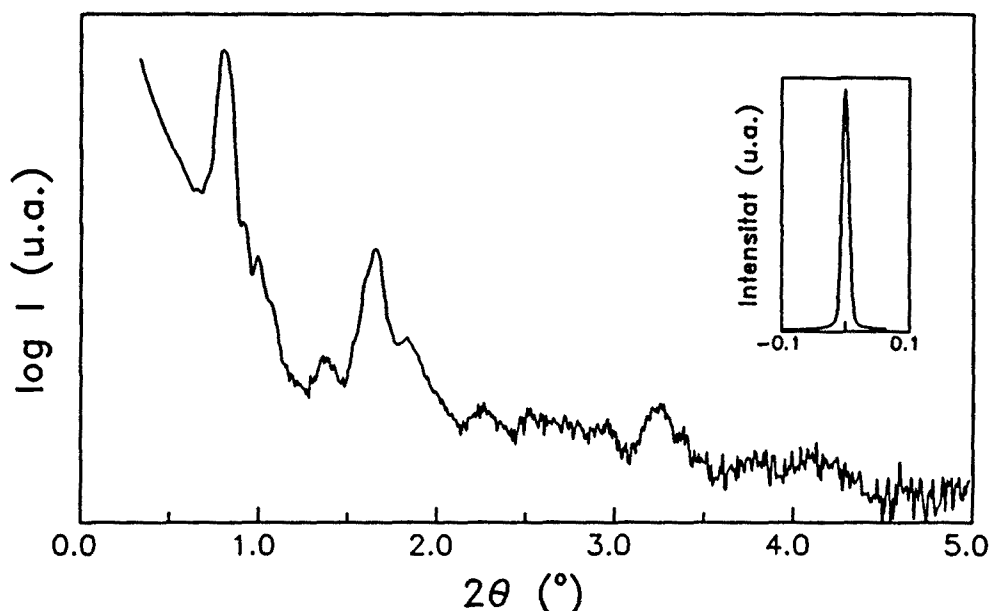


Figura III.47. Espectre de XRR de la multicapa M91E17 amb els quatre primers ordres. Observi's l'extinció del tercer ordre. L'espaiat obtingut és 109 Å. La fwhm del perfil de reflexió del primer ordre és de 0.013° .

En totes les mostres analitzades per aquesta tècnica s'observava el desplaçament esmentat dels diferents ordres de difracció. Així, per exemple, en la mostra M91E17 (vegeu figura III.47), el gruix per bicapa obtingut després d'aplicar la correcció de la finestra Soller i pesar tots els ordres és de 109 Å, mentre que, abans d'aplicar la correcció, els gruixos que es deduïen del primer, segon i quart ordre eren 98, 104 i 108 Å respectivament.

El nombre d'ordres que es poden observar depèn de l'espaiat que hi hagi en la multicapa (aquest determina la separació angular entre ordres) i de la intensitat difractada (depèn de la correcta alineació i del tamany de la mostra). Cal tenir present que el detector no admet intensitats superiors a 2×10^5 C/s si es vol mantenir un comportament aproximadament lineal, i que les intensitats decauen amb l'angle com $(2\theta)^{-4}$, la qual cosa fa que els ordres que estiguin en posicions angulars amb $2\theta \geq 4^\circ$ siguin pràcticament indetectables i es confonguin amb el soroll de fons. Així, per exemple, en la figura III.48 s'observa com pel gruix per bicapa de la mostra M91F19 s'haurien de detectar 8 ordres en el rang angular de l'anàlisi, mentre que s'arriben a distingir pràcticament només els 5

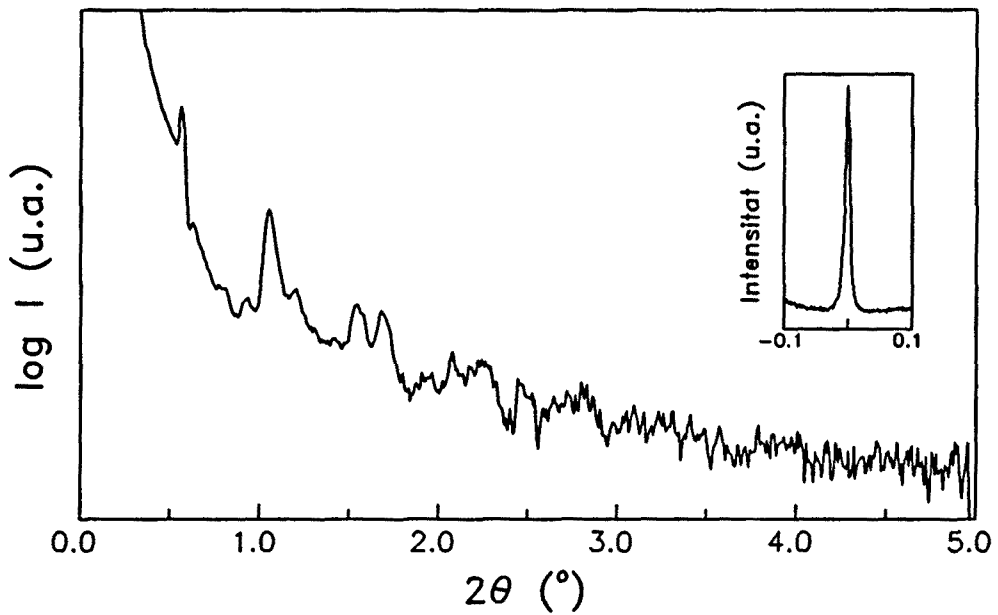


Figura III.48. Espectre de XRR de la multicapa M91F19 amb els cinc primers ordres. L'espaiat obtingut és 163 Å. La fwhm del perfil de reflexió del primer ordre és 0.010° .

primers.

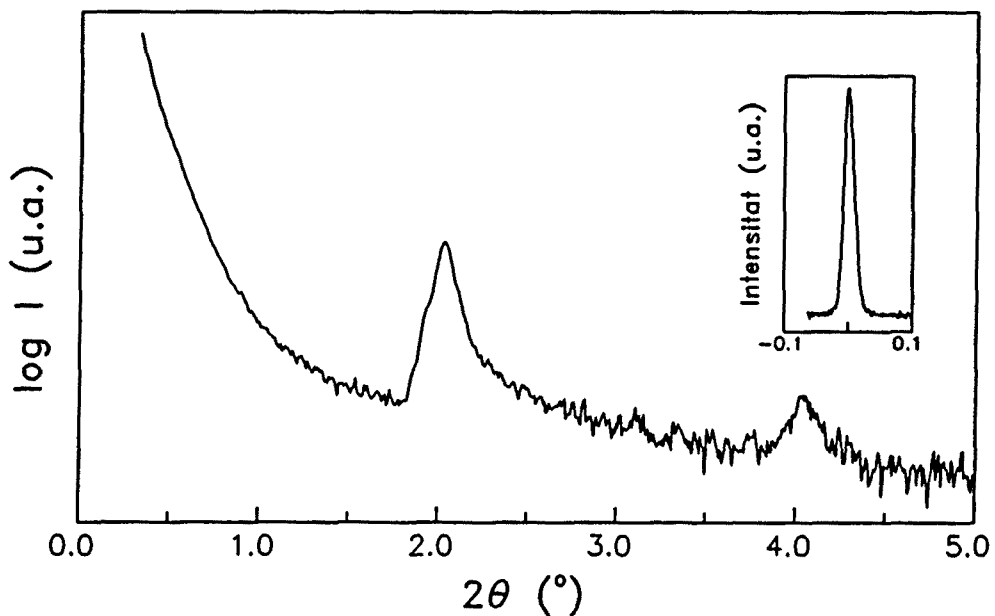


Figura III.49. Espectre de XRR de la multicapa M91F11 amb els dos primers ordres. L'espaiat deduït és 44 Å. La fwhm del perfil de reflexió del primer ordre és 0.020° .

L'observació de reflexions de Bragg en mostres amb gruixos petits ja ens indiquen

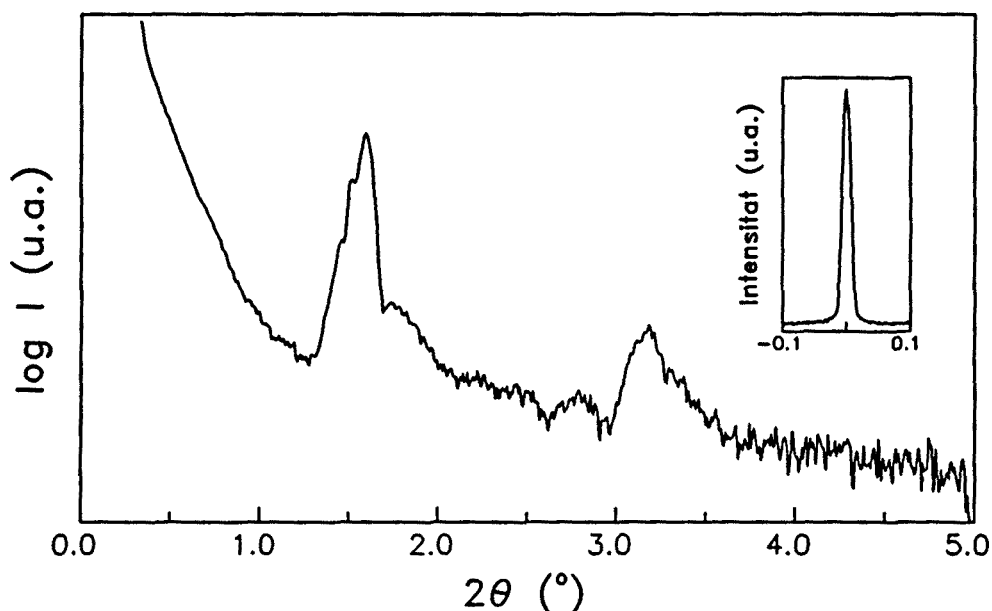


Figura III.50. Espectre de XRR de la multicapa M91E13 amb els dos primers ordres. L'espaiat deduït és 56 Å. La fwhm del perfil de reflexió del primer ordre és 0.016°.

que el sistema de dipòsit ens permet obtenir modulacions en composició amb gruixos de l'ordre d'algunes monocapes atòmiques. Així, per exemple, les figures III.49 i III.50 mostren els espectres de XRR de mostres amb gruixos de la capa elemental de a-Si:H de 7 Å i 17 Å respectivament.

En molts dels casos es produeix un fenomen anàleg al de les extincions sistemàtiques en difracció de raigs X de materials cristal·lins, quan les posicions dels àtoms en la cel·la unitat fan que alguna de les reflexions de Bragg redueixi la seva intensitat o fins i tot desaparegui per la interferència destructiva de la radiació provinent d'àtoms idèntics o amb nombre atòmic molt semblant dins d'una mateixa cel·la unitat. La situació equivalent en una multicapa seria el cas en que la relació entre els gruixos de les bicapes elementals fos senzilla (1:1, 1:2, 1:3, ...) o molt propera a alguna relació senzilla.

Així en el cas de una relació 1:1, es reduiria considerablement la intensitat dels ordres parells (vegeu, per exemple, la disminució d'intensitat de l'ordre 2 en les figures III.51 i III.52 o l'absència d'ordre 2 i ordre 4 en la figura III.53: ambdues mostres pertanyen a la sèrie 4, amb composició promig constant i gruixos de les capes elementals amb una relació molt propera a 1:1).

Les amplades dels perfils de reflexió dels primers ordres són generalment força

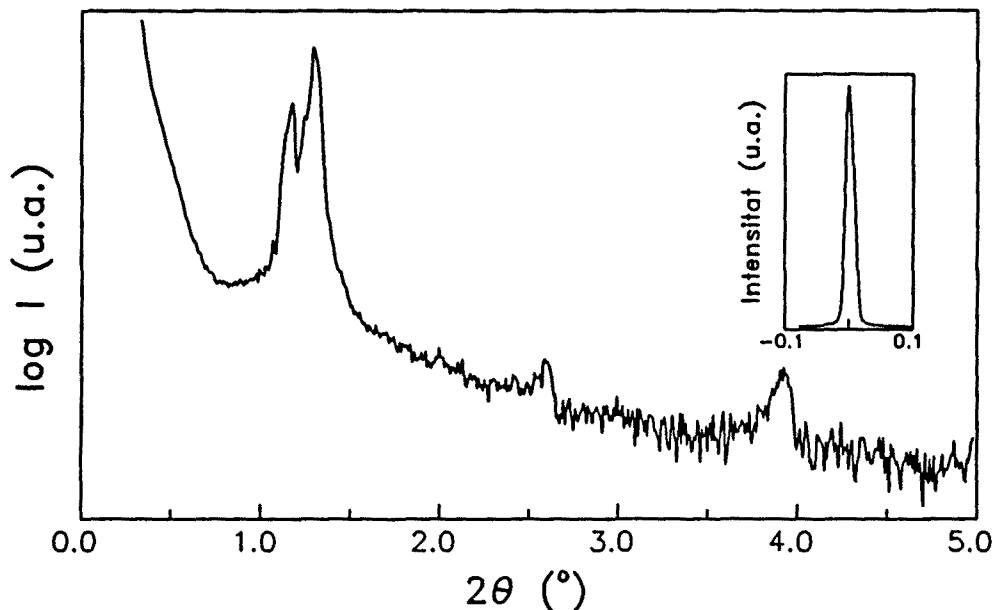


Figura III.51. Espectre de XRR de la multicapa M91E31 amb els tres primers ordres. L'espaiat deduït és 68 Å. La fwhm del perfil de reflexió del primer ordre és 0.017° .

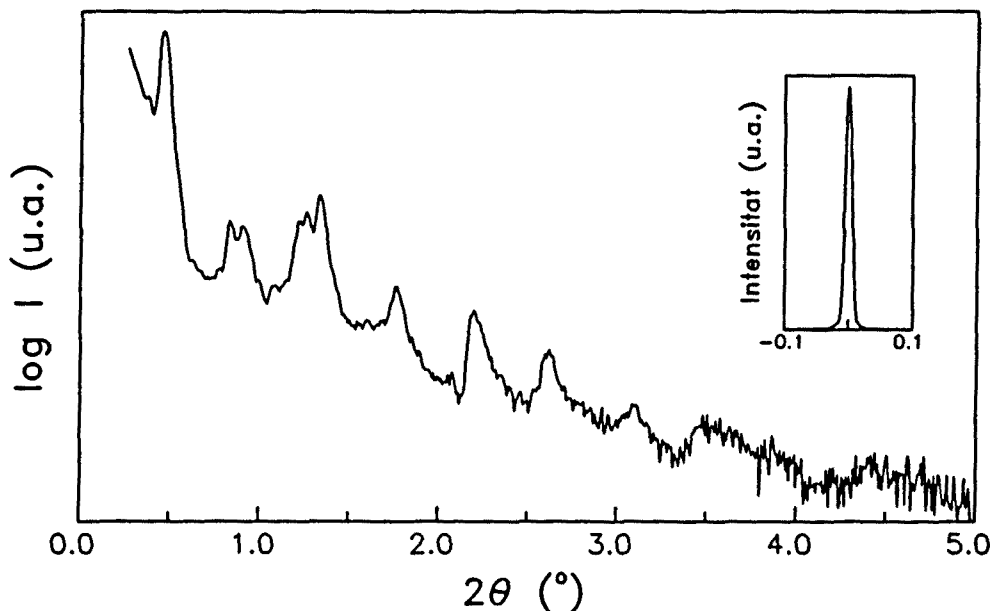


Figura III.52. Espectre de XRR de la multicapa M91B08 amb els vuit primers ordres. L'espaiat deduït és de 205 Å. La fwhm del perfil de reflexió del primer ordre és 0.013° .

estretes, amb valors de les amplades a mitja alçada (fwhm) entre 0.01° i 0.02° . Aquest paràmetre és molt significatiu a l'hora de caracteritzar la qualitat de la multicapa. Un valor petit de la fwhm indica una periodicitat uniforme al llarg de l'estructura, conseqüència d'unes

velocitats de dipòsit ben controlades i d'una rugositat petita (la variació aleatòria dels gruixos al voltant d'un valor i la presència de rugositat es traduirien en una major fwhm).

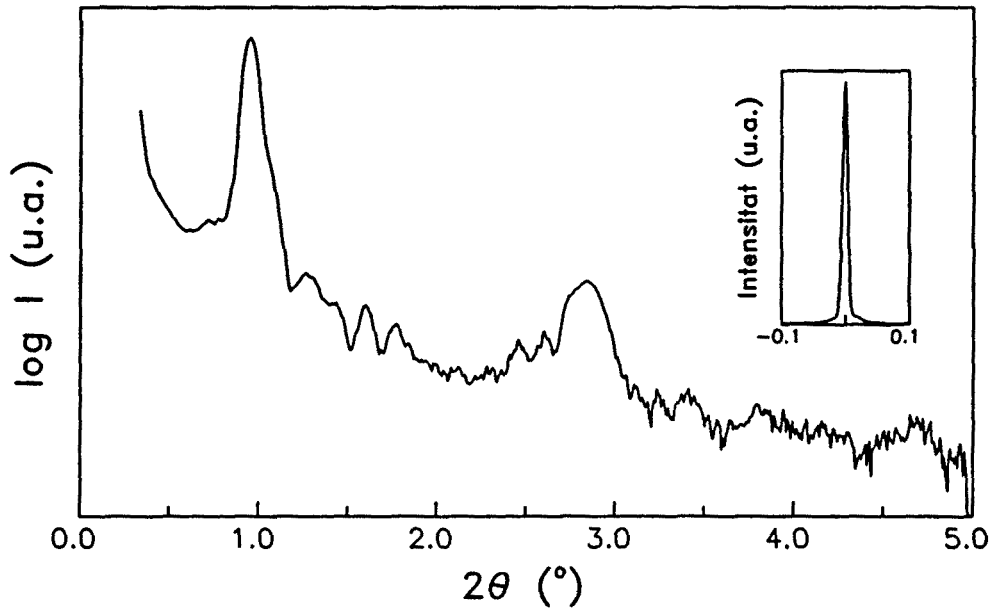


Figura III.53. Espectre de XRR de la multicapa M91F07 amb els 5 primers ordres (observi's l'extinció del segon i del quart). L'espaiat deduït és de 102 Å. La fwhm del perfil de reflexió del primer ordre és 0.010°.

Cal fer esment que l'amplada dels perfils de reflexió no donen informació sobre l'abruptesa dels canvis de composició en les interfícies, ja que els pics que s'obtidrien d'un perfil de composició sinusoidal serien igualment estrets. Només informen de la periodicitat i de la rugositat superficial de la mostra.

Tot i obtenir amplades dels perfils de reflexió força estrets, en algunes de les mostres es poden observar alguns desdoblaments de pics o l'aparició de pics satèl·lits (vegeu, per exemple, el primer ordre en la figura III.51, o el segon i tercer en la figura III.52) que podrien relacionar-se amb variacions dels gruixos de les bicapes al llarg de l'estructura. Malgrat tot pensem que qualsevol fluctuació hauria de repercutir només en una major amplada del pic, però mai en un desdoblament del mateix, per la qual cosa no hem trobat cap explicació plausible per a aquest fet.

Amb la tècnica de XRR s'han realitzat estimacions de la rugositat de les interfícies o de l'abruptesa d'aquestes (recordem que ambdós factors són equivalents des del punt de vista d'aquesta tècnica) mitjançant dos mètodes.

El primer mètode per avaluar la rugositat es basa en el tractament desenvolupat per Abeles i col·laboradors [Abeles *et al.* 1984] i consisteix en analitzar les intensitats integrades dels diferents ordres i veure com decauen segons l'ordre. Segons el seu tractament, en el cas d'una multicapa ideal, no absorbent, amb capes uniformes i paral·leles i interfícies abruptes, la intensitat de l'ordre m seria:

$$I_m = \frac{\tan \theta_m}{mM} A_m \tanh A_m \quad (\text{III.14})$$

amb

$$A_m = 2ML^2 \frac{|\psi \sin(m\pi\eta)|}{\pi m^2} \quad (\text{III.15})$$

on η és el quocient entre el gruix de la capa elemental de a-Si:H i el gruix de la bicapa ($\eta = L_s/L$), M és el nombre de bicapes, i ψ és el la diferència entre els factors de forma promig dels dos materials.

En cas de presència d'una certa rugositat en les interfícies la intensitat es veurà afectada pel factor:

$$P_m = \exp \left[- \left(\frac{2\pi m\xi}{L} \right)^2 \right] \quad (\text{III.16})$$

on ξ és un paràmetre de rugositat.

Aquest tractament presenta la dificultat de conèixer el factor ψ , puix no es troba tabulat enlloc per a materials amorfs. Per aquest motiu, i per fer més fiable el resultat, s'ha aplicat aquest tractament simultàniament a totes les mostres de la sèrie 2 (figures III.47, III.49, III.50 i III.51), després d'aplicar la correcció del factor de Lorentz-Polarització i de normalitzar les intensitats integrades a la intensitat del primer ordre en cada mostra. El fet de tenir totes les mostres un gruix nominalment idèntic per a totes les capes de a-Si_{1-x}C_x:H i d'estar dipositades totes en idèntiques condicions ens hauria de donar una certa confiança en el resultat, puix tant el factor ψ com la rugositat no haurien de variar entre les mostres. Amb aquest tractament simultani de les quatre mostres, hem obtingut un valor per al paràmetre ξ de 7 Å, la qual cosa indica una rugositat interfacial molt baixa [Bertomeu *et al.* 1993].

Amb el model anterior les amplades teòriques dels diferents ordres de difracció haurien de ser idèntiques, mentre que experimentalment s'observa que l'amplada dels pics creix en els ordres més alts. Per aquest motiu hem aplicat un segon tractament derivat de forma immediata a partir de la llei de Bragg, obtingut diferenciant l'equació III.10:

$$\Delta d = -\frac{m\lambda}{2\sin^2\theta} \cos\theta \Delta\theta \quad m = 1, 2, 3 \dots \quad (\text{III.17})$$

A partir de l'expressió anterior, mirant les amplades a mitja alçada de cadascun dels ordres de difracció en unitats angulars, podem treure una estimació de la dispersió en l'espaiat de la multicapa, aquesta dispersió la podem atribuir a fluctuacions degudes a la rugositat de les interfícies, fent que en punts diferents de la multicapa una mateixa capa elemental presenti gruixos lleugerament diferents, o a fluctuacions dels gruixos ocasionades per variacions de les velocitats de dipòsit entre capes elementals d'un mateix material.

Amb aquest segon tractament, s'ha obtingut que els diferents ordres de l'espectre d'una mateixa multicapa presenten un eixamplament ocasionat per aproximadament la mateixa dispersió en Δd , la qual cosa ens dóna confiança sobre el mètode. En totes les mostres mesurades el valor de Δd està entre 4 i 10 Å [Bertomeu *et al.* 1993].

Tant amb un mètode com amb l'altre, els valors obtinguts són molt raonables i coincideixen amb els valors obtinguts per altres autors amb altres tècniques aplicades a multicapes amb continguts de carboni semblants (per exemple, amb el·lipsometria *in situ* s'han obtingut valors de 10 Å [Chu *et al.* 1991]).

Una demostració més de la baixa rugositat interfacial, que en tot cas ja ens donaria una cota superior per a aquesta, és la possibilitat d'obtenir estructures multicapa amb periodicitats molt petites, on encara es mantingui la modulació en composició. Per aquest motiu s'ha analitzat la mostra M91D29 de 10 bicapes amb un espaiat de 33 Å. Tot i que en la imatge de TEM d'aquesta mostra (vegeu figura III.31) encara es pot apreciar l'estructura d'apilament, la superfície que analitza aquesta tècnica és molt petita comparada amb la que s'analitza amb XRR.

La figura III.54 mostra l'espectre de XRR d'aquesta mostra sobre un substrat de vidre. Hom pot observar en l'espectre alguns trets característics de les mostres amb gruixos totals molt petits. En primer lloc, destaca la aparició de diversos màxims i mínims que no corresponen a les interferències que produeixen les capes elementals, sinó que corresponen

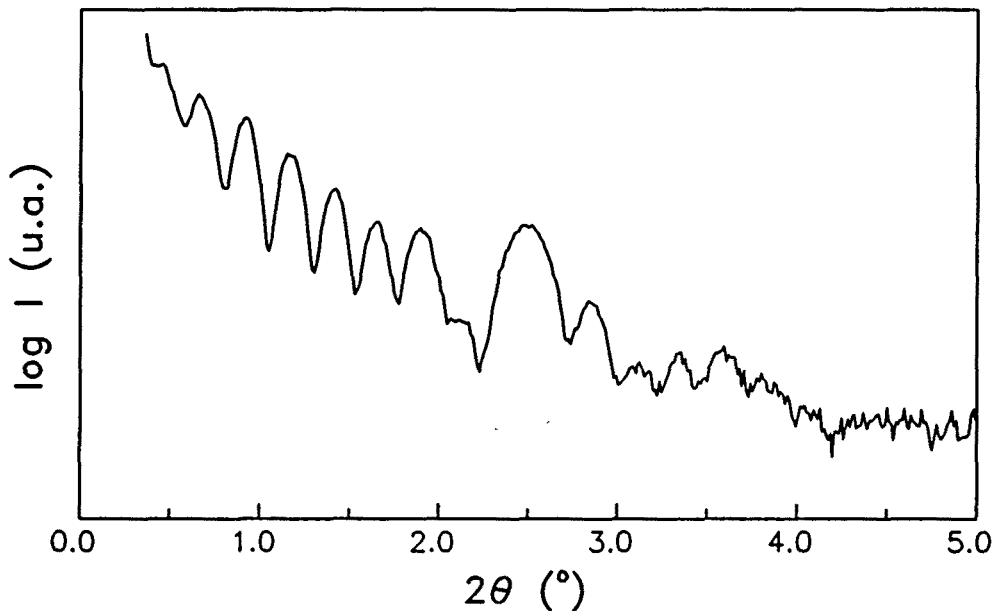


Figura III.54. Espectre de XRR de la multicapa M91D19 amb els primer ordre i diverses franges de Kiessig. L'espaiat obtingut és 33 Å.

a les produïdes per les interfícies substrat/multicapa i multicapa/aire. Aquests màxims i mínims són el que es coneixen com franges de Kiessig, esmentades en la introducció.

Un altre tret significatiu d'aquest espectre és l'amplada del pic de primer ordre (l'únic que arriba a observar-se). Aquesta amplada està motivada pel reduït nombre de bicapes en la mostra. Tot i això, el fet que un gruix de bicapa de 33 Å sigui capaç encara de produir interferències constructives ens indica que encara estem per sobre del límit de gruixos que som capaços de depositar sense que hi hagi una pèrdua de la modulació en composició. Això ja ens dona una cota superior de l'ordre de 17 Å per a la rugositat interfacial que presenten les multicapes.

III.3. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS

Per cloure aquest capítol s'ha cregut oportú realitzar alguns comentaris sobre la complementarietat de les tècniques utilitzades i les seves limitacions en la determinació d'alguns aspectes sobre l'estructura de les multicapes, així com una breu discussió sobre l'estructura de les multicapes a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H, a la llum dels resultats de totes les caracteritzacions composicionals i estructurals realitzades.

De totes les tècniques utilitzades n'hi ha diverses que ens han permès posar de manifest l'existència d'una estructura d'apilament com són la espectrometria de masses d'ions secundaris, la microscòpia electrònica de transmissió i la reflectometria de raigs X. Totes elles permeten evidenciar l'existència d'una estructura modulada, encara que no totes són adients en tots els rangs de gruixos.

Si hom vol fer un primer diagnòstic, per la simplicitat en la preparació de les mostres, el baix cost i la rapidesa de l'anàlisi, la tècnica més adient és la reflectometria de raigs X. Evidentment, la preparació de les mostres haurà de ser més acurada i es requerirà un temps d'anàlisi superior si hom vol fer un estudi més detallat. La XRR ja no resultarà tant adient quan els gruixos implicats en la multicapa siguin elevats (> 200 Å), agreujat això amb la manca d'un sistema específic per estudiar angles baixos.

Per aquest rang de gruixos elevats resultarà molt més fàcil evidenciar l'estructura d'apilament amb la SIMS o la TEM. La SIMS permetrà, en aquests casos, el realitzar un estudi del perfil de composició de forma prou ràpida, ja que, si les periodicitats són prou elevades, es pot incrementar la velocitat d'atac a costa de perdre resolució, fent que una anàlisi del perfil d'una mostra sencera es pugui realitzar en un temps raonable. Aquesta tècnica presentarà com avantatge sobre la TEM la facilitat de preparació de les mostres. Un inconvenient de la SIMS en quant a estudi de modulacions en composició serà el no poder augmentar la resolució indefinidament sense perjudicar a l'homogeneïtat en l'atac, per la qual cosa les mostres amb periodicitats més baixes no podran ser estudiades amb aquesta tècnica. En aquest sentit, les tècniques de XRR i SIMS es mostren com a complementàries, permetent estudiar les periodicitats baixes i altes respectivament.

La TEM permet l'anàlisi de periodicitats en un rang molt més ampli, encara que la preparació de les mostres i la seva observació és sempre molt més delicada i feixuga.

En quant a la composició de les multicapes, resulta molt difícil el quantificar els

continguts de carboni i d'hidrogen en cadascuna de les capes elementals, ja que són dos dels materials que, per la seva baixa massa atòmica, resulten molt difícils de detectar o, com a mínim de quantificar amb la majoria de tècniques d'anàlisi superficial.

En el cas de la SIMS, qualsevol tipus de quantificació d'aquests dos elements en materials amorfs resulta molt difícil, ja que la dependència de la seva estructura amb els paràmetres tecnològics fa que no es pugui disposar d'uns estàndards per quantificar. El recurs de quantificar amb altres tècniques per intentar calibrar els resultats de la SIMS falla en el cas del carboni pel seu baix senyal amb aquesta tècnica.

La XPS ens ha permès quantificar el contingut de carboni en les capes homogènies d'aliatge, però l'escàs temps transcorregut des de la instal·lació de l'equip utilitzat ha fet que no s'hagin pogut realitzar estudis dels perfils de composició amb aquesta tècnica, havent-nos de conformar amb suposar que els continguts de carboni no canvien excessivament en una estructura multicapa respecte del mateix material dipositat en capa homogènia, i confiant en que el manteniment de les intensitats mesurades amb SIMS al llarg dels perfils en profunditat suposa un manteniment d'aquesta composició al llarg de l'estructura.

El contingut d'hidrogen no pot ser mesurat amb XPS, i és difícilment quantificable amb SIMS en mostres homogènies. Si a això hi afegim els efectes propis de la SIMS en les interfícies, ja esmentats en l'apartat III.2.4.3, veiem que no és una tècnica adient per estudiar els perfils d'hidrogen amb prou detall com per evidenciar la presència d'hidrogen addicional en les interfícies. Malgrat això, cal remarcar que és de les poques tècniques d'anàlisi superficial que permeten veure aquest element i estudiar-ne el seu perfil de composició.

La FTIR permet analitzar l'hidrogen enllaçat en les mostres de semiconductors amorfs, però no és gens evident l'obtenir el contingut d'hidrogen d'una mostra, ja que el seu càlcul, tot i consistir només en la integració d'alguns dels pics d'absorció, implica l'ús de constants determinades per a materials molt concrets. Per aquest motiu, qualsevol mesura del contingut d'hidrogen realitzada amb aquesta tècnica, ha de ser considerada només com una mesura de la quantitat d'hidrogen enllaçat, i tenint present el possible error provinent de la constant. Malgrat tot aquesta tècnica sí permet deduir, encara que de forma indirecta, alguns resultats sobre el contingut d'hidrogen en les multicapes mitjançant comparació amb els resultats dels materials en capa homogènia.

Un dels altres aspectes que ens plantejavem a l'inici del capítol com problema a estudiar és el que fa referència a les interfícies i la seva abruptesa. Ja hem fet esment de la

barreja de conceptes que hi ha entre l'abruptesa, entesa com a gradació composicional en passar d'un material a l'altre, i la rugositat interfacial. Ambdues magnituds resulten equivalents des del punt de vista de qualsevol tècnica. Aquest aspecte és un dels que han resultat més difícils d'avaluar, ja que requereix nivells de resolució difícilment assolibles amb les tècniques emprades o bé una preparació acuradíssima de les mostres per a la seva caracterització que resulta materialment impossible. Tot i així la combinació de resultats de TEM, amb un tractament digital de les imatges obtingudes, i les mesures de XRR i la seva interpretació amb algun model, permeten estimar una cota superior per a l'abruptesa de les interfícies, donant una idea de la qualitat de les mateixes.

L'anàlisi global dels resultats de totes les tècniques emprades permet fer-se una idea més clara sobre diversos aspectes de l'estructura de les multicapes.

Pel que fa a la periodicitat de les mostres, tant la SIMS com la TEM ens revelen d'una forma directa el manteniment d'aquesta al llarg de tota la multicapa. La XRR, encara que de forma no tant immediata, també ens permet afirmar que la periodicitat en les nostres multicapes és bona, mantenint-se els gruixos de les capes elementals al llarg de tota l'estructura amb una molt baixa fluctuació d'aquests. Això ens indica un bon control de les velocitats de creixement en els dos materials.

En quant a l'estequiometria dels materials en estructura multicapa, sembla no haver-hi cap variació apreciable, tot i que aquest és un aspecte molt difícil d'avaluar. De les mesures de FTIR, podem concloure que no hi ha un increment important del contingut d'hidrogen en les mostres ni una redistribució del mateix. Sobre la manera d'estar enllaçat l'hidrogen al silici, tot sembla indicar que el tipus d'enllaç predominant és el Si-H, i els canvis en la banda de tensió del SiH són deguts només a les variacions de l'entorn dels enllaços SiH situats en les capes de a-Si:H en la zona propera a les interfícies. Tampoc sembla haver una preferència clara de l'hidrogen pel silici o pel carboni, essent el contingut superior d'hidrogen en les mostres d'aliatge una conseqüència de la porositat de les capes d'aquest tipus d'aliatge. Així mateix, els resultats de SIMS indiquen que les possibles asimetries entre els dos tipus d'interfície en una estructura multicapa no són fàcilment detectables, i que hi ha efectes propis de la tècnica que poden induir a errors sobre aquest aspecte.

Sobre la microestructura i la presència de microcavitats en les multicapes, el manteniment de la modulació en composició amb periodicitats molt petites (comprovat amb diferents tècniques) i la caracterització de les capes de a-Si_{1-x}C_x:H amb XPS i amb FTIR fa

pensar que el créixer aquest material en una estructura multicapa fa reduir la presència de les microcavitats que presenta aquest material en capa homogènia. Això explicaria la no interconnexió entre capes molt primes observada amb TEM, l'increment aparent de l'índex de refracció del $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ observat amb FTIR. Així mateix, l'absència de cap tipus de microestructura en les imatges transversals de TEM implicaria un creixement força homogeni de les successives capes elementals que es van dipositar, sense que hi hagi cap indicatiu de mecanismes de creixement de tipus columnar.

Finalment, la possible variació gradual de la composició en les interfícies ha resultat un dels aspectes més difícils de determinar per limitacions tant de les tècniques de caracterització com dels processos de preparació de les mostres per a aquestes caracteritzacions. Aquest aspecte és confós, a més, amb la rugositat interfacial, tot i ser conceptualment diferents. El moderat increment de la rugositat interfacial a mesura que creix la multicapa, sense que es perdi l'estructura d'apilament, observat amb TEM pot ser conseqüència de la reducció de la microestructura de l'aliatge en ser crescut en una estructura multicapa. Aquesta rugositat interfacial ha estat estimada en uns 6 Å amb TEM, tant a partir del tractament digital d'algunes de les imatges obtingudes com de veure els gruixos per als quals deixa d'apreciar-se una modulació en composició en la mostra M91H20. Amb XRR, a través de dos models molt senzills, s'ha estimat aquesta rugositat interfacial com inferior a uns 10 Å. Tot i considerar aquests valors com a orientatius per les limitacions discutides anteriorment, el que sí pot afirmar-se és que l'estructura de les multicapes sembla ser, en aquest sentit, comparable a les reportades en la bibliografia.

III.4. REFERÈNCIES

- B. Abeles, T. Tiedje, K.S. Liang, H.W. Deckman, H.C. Stasiewski, J.C. Scanlon i P.M. Eisenberger. *J. Non-Cryst. Solids* **66** (1984) 351.
- R. Arce, R.R. Koropecski, R.H. Buitrago, F. Alvarez i I. Chambuleyron. *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 4544.
- A. Benninghoven, F.G. Rüdener i H.W. Werner. "Secondary Ion Mass Spectrometry", (John Wiley, New York, 1987), p. 881.
- J. Bertomeu, J.M. Asensi, J. Puigdollers, J. Andreu i J.L. Morenza. *Vacuum* **44** (1993) 129.
- M.H. Brodsky, M. Cardona i J.J. Cuomo. *Phys. Rev. B* **16** (1977) 3556.
- M. Cardona. *Phys. Status Solidi (b)* **118** (1983) 463.
- R. Cheng, S. Wen, J. Feng i H. Fritzsche. *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985a) 592.
- R. Cheng, S. Wen, J. Feng i H. Fritzsche. *J. Non-Cryst. Solids* **77&78** (1985b) 1061.
- V. Chu, M. Fang i B. Drevillon. *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 3363.
- H.W. Deckman, J.H. Dunsmuir i B. Abeles. *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 171.
- L. Eckertová. "Physics of Thin Films" (Plenum Press, New York, 1986), p. 88.
- C. Ferrater. Tesi doctoral. Universitat de Barcelona (1990).
- M. Hundhausen, P. Santos, L. Ley, F. Habraken, W. Beyer, R. Primig i G. Gorges. *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 556.
- H.P. Klugg and L.E. Alexander. "X-ray Diffraction Procedures", 2nd ed. (John Wiley, New York, 1954).
- J.P. Langeron. *Le Vide, les Couches Minces* **244** (1988) 613.
- F. Maass, J. Bertomeu, J.M. Asensi, J. Puigdollers, J. Andreu, J.C. Delgado i J. Esteve. *Appl. Surf. Sci.* (1993) (en premsa).
- S. Miyazaki, Y. Kohda, Y. Hazama i M. Hirose. *J. Non-Cryst. Solids* **114** (1989) 775.
- Y. Nakayama, T. Takahashi i T. Kawamura. *Phil. Mag. B* **60** (1989) 11.
- J.W. Robinson (ed.). "Practical Handbook of Spectroscopy" (CRC, Boca Raton, 1991).
- R. Schwarz, T. Fischer, P. Hanesch, T. Muschik, J. Kolodzey, H. Cerva, H.L. Meyerheim i B.M.U. Scherzer. *Appl. Surf. Sci.* **50** (1991) 456.

- Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto i Y. Hamakawa. *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 5273.
- H. Ugur, R. Johanson i H. Fritzsche. A: "Tetrahedrally-Bonded Amorphous Silicon Semiconductors", Ed. D. Adler i H. Fritzsche (Plenum, New York, 1985), p. 425.
- J.H. Underwood i T.W. Barbee. *Appl. Opt.* **20** (1981) 3027.
- W. Wanlu i L. Kejun. *Solid State Comm.* **72** (1989) 855.
- H. Wieder, M. Cardona i C.R. Guarneri. *Phys. Status Solidi (b)* **92** (1979) 99.
- M. Yoshimoto i H. Matsunami. *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 6301.

Capítol IV:
PROPIETATS ÒPTIQUES DE LES MULTICAPES

IV.1. INTRODUCCIÓ

Un dels aspectes més controvertits en les multicapes de semiconductors amorfs és l'existència o no d'efectes quàntics en el material que actua com a pou. Aquest material serà en el cas de les multicapes a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H el a-Si:H, puix presenta un gap òptic inferior.

La discussió se centra en si, degut a la naturalesa amorfa dels materials i als curts recorreguts lliures mitjans dels portadors en aquests materials, és possible que existeixin estats en els pous com els que s'obtidrien en un model de Kronnig-Penney, que es traduirien en un increment del gap efectiu en la multicapa respecte del material de gap més petit (el a-Si:H).

En els inicis dels estudis en multicapes de semiconductors amorfs, ja es va apostar per l'aparició d'efectes quàntics, que es manifestaven principalment en les propietats òptiques amb un corriment cap al blau del gap de l'estructura [Munekata *et al.* 1983; Abeles i Tiedje 1983; Kakalios *et al.* 1984; Tiedje *et al.* 1984]. Aquests corriments s'han reproduït fàcilment amb l'aplicació del model de Kronnig-Penney, introduint com a paràmetres les masses efectives dels electrons i dels forats en la multicapa. Cal tenir present que el comportament experimental que hom troba per al corriment cap al blau del gap, fet en el que tothom està d'acord, resulta molt fàcil de reproduir amb aquest model. El que ja no és tan immediat és que els valors de les masses efectives trobats tinguin algun sentit. En els darrers anys, però, s'ha començat a qüestionar la presència real d'aquests efectes, i se n'han trobat altres explicacions plausibles, sense necessitat de recórrer a efectes quàntics [Collins i Huang 1986; Bernhard *et al.* 1991; Beaudoin *et al.* 1991].

Malgrat això, encara hi ha alguns altres resultats experimentals reportats que s'han mostrat com evidència de l'existència d'efectes quàntics, i per als quals no s'ha trobat cap altra explicació que no tingui en compte aquest tipus d'efectes. Així, per exemple, amb mesures d'espectroscòpia de modulació fototèrmica (PTM) [Hattori *et al.* 1988] s'ha trobat una estructura d'esglaons en el senyal de multicapes a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H, i les posicions d'aquests esglaons en multicapes amb diferents gruixos del pou corresponen força bé amb les posicions dels nivells que hom esperaria en un pou quàntic.

Tot això fa que aquest sigui, encara avui, un tema obert i sobre el qual no hi ha un acord clar entre els investigadors. Mentre que els experiments donen suport a la presència

d'efectes quàntics, l'ordre de magnitud dels recorreguts lliures en materials desordenats en què es manté la coherència de la fase de la funció d'ona, de l'ordre d'uns 10 Å, fa que des d'un punt de vista teòric no sigui fàcilment acceptable aquest fet i es continuen buscant explicacions més plausibles per als resultats experimentals.

Recentment, s'ha proposat que aquesta longitud de coherència, tot i ser inferior a les amplades típiques dels pous, pot donar lloc a fenòmens de tipus quàntic, sempre i quant no hi hagi involucrats mecanismes que trenquin la simetria respecte la inversió temporal [Tsu 1989]. Així, per exemple, el desordre inherent als amorfs no hauria d'impedir el veure efectes quàntics en pous de fins a 50 Å, mentre que els processos d'atrapament i captura, en introduir una component temporal, podrien afectar-hi de forma important.

Les mesures òptiques d'absorció són una de les maneres més directes d'establir l'existència de possibles efectes quàntics, encara que cal prendre moltes precaucions a l'hora d'interpretar-les. Les mesures òptiques permeten, a més, obtenir altres informacions com el grau de desordre del material i la densitat d'estats en el gap, segons la zona de l'espectre òptic amb que es treballi.

En aquest treball s'han utilitzat dues tècniques per tal de caracteritzar les propietats òptiques de les multicapes a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H: l'espectroscòpia de transmissió òptica (OTS) i l'espectroscòpia de deflexió fototèrmica (PDS).

IV.1.1. Característiques òptiques dels semiconductors amorfs

Els semiconductors amorfs es caracteritzen per l'absència de gap òptic pròpiament dit, com ja s'ha esmentat al capítol I. Malgrat tot, es fa un abús de llenguatge i es continua parlant de gap, i fins i tot es pot arribar a definir un gap òptic a partir del comportament del coeficient d'absorció en la zona de forta absorció.

En el coeficient d'absorció d'un semiconductor amorf, es poden distingir tres zones: la zona de forta absorció deguda a les transicions entre bandes, una zona que correspon a les transicions entre estats de la cua de banda que origina el desordre i la banda, i una zona de feble absorció, corresponent a les transicions entre estats localitzats del gap i estats estesos de les bandes [Tauc 1970].

En la zona de més forta absorció, les transicions que es produeixen entre bandes presentaran un comportament diferent del dels semiconductors cristal·lins, ja que no hi ha

conservació del moment en les transicions, desapareixent, per tant, la distinció entre gaps directes i indirectes. Assumint bandes parabòliques, hom pot arribar a dues expressions per al coeficient d'absorció per a la zona de forta absorció. La primera ve donada per:

$$(\alpha n h\nu)^{\frac{1}{2}} = \text{const} \times (h\nu - E_g) \quad (\text{IV.1})$$

i és coneguda com llei de Tauc (que suposa constant l'element de matriu del moment). Una segona expressió és:

$$\left[\frac{\alpha n}{h\nu} \right]^{\frac{1}{2}} = \text{const} \times (h\nu - E_g) \quad (\text{IV.2})$$

obtinguda suposant constant l'element de matriu dipolar, i coneguda com llei de Cody.

En la zona de forta absorció més propera al llinar de les bandes existeix una altra possibilitat que consisteix en considerar les bandes lineals en lloc de parabòliques [Davis i Mott 1970]. Aquesta suposició dóna lloc a un comportament diferent del coeficient d'absorció que serà:

$$(\alpha n h\nu)^{\frac{1}{3}} = \text{const} \times (h\nu - E_g) \quad (\text{IV.3})$$

Totes tres expressions, extrapolades donen el valor E_g , que és el que es pren com gap òptic del material. Les dues expressions més emprades habitualment són la IV.1 i la IV.2, encara que totes elles són aproximades, i permeten obtenir un valor per al gap a partir de les mesures de transmissió òptica. Malgrat tot, hi ha una discussió important sobre la interpretació dels valors del gap obtinguts amb aquestes expressions, arribant a atribuir molts dels efectes quàntics reportats corresponents a corriments cap al blau dels gaps d'estructures multicapa a l'utilització de la llei de Tauc (la més usual) per obtenir el gap, més que a l'aparició d'estats quantitzats en el material pou [Collins i Huang 1986].

Normalment, a l'hora de determinar el gap és molt habitual el considerar constant l'índex de refracció, menyspreant la seva dependència amb l'energia.

La zona de l'espectre d'absorció corresponent a les transicions entre les cues de banda pròpies dels materials amorfs i les bandes, mostren un comportament exponencial en la zona compresa aproximadament entre valors de α de 10^3 i 1 cm^{-1} . Aquesta zona de l'espectre és el que es coneix com front d'Urbach, i ve caracteritzat per dos paràmetres: l'energia per la

qual l'absorció val un valor determinat, per exemple 10^3 cm^{-1} (E_{03}), i el pendent en gràfica logarítmica que dóna l'amplada del front (E_0). L'expressió per al coeficient d'absorció en aquesta zona serà:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{E}{E_0} \right] \quad \text{o bé} \quad \alpha = 10^3 \exp \left[\frac{E - E_{03}}{E_0} \right] \quad (\text{IV.4})$$

L'energia E_0 , típica de l'absorció en semiconductors amorfs, sol prendre's com una mesura del grau de desordre en la mostra estudiada, i dóna idea de l'amplada energètica de la distribució d'estats en la cua, pròpia dels materials desordenats.

Finalment hi haurà la zona de feble absorció que serà l'originada per la distribució d'estats localitzats en el gap. Aquesta zona no serà mesurable amb transmissió òptica, però sí amb altres tècniques més sensibles com l'espectroscòpia de deflexió fototèrmica (PDS), espectroscòpia fotoacústica (PAS) o espectroscòpia de modulació fototèrmica (PTM).

IV.1.2. Simulació dels espectres òptics

Per tal d'analitzar els espectres de transmissió òptica i de deflexió fototèrmica, s'ha desenvolupat un programa que permet calcular l'espectre de qualsevol estructura, donada la seva geometria i els paràmetres físics dels materials que la componen.

Els càlculs dels espectres de transmissió òptica i de deflexió fototèrmica s'han realitzat utilitzant un formalisme de matrius, semblant al realitzat per altres autors [Ugur *et al.* 1985; Bernhard *et al.* 1991]. Aquest formalisme és només una eina de càlcul per determinar tots els paràmetres òptics del medi efectiu equivalent a una estructura qualsevol, permetent obtenir alguns dels paràmetres per als quals, si no es fan algunes hipòtesis, no es pot trobar una expressió analítica.

Amb aquest formalisme es pot simular el comportament de qualsevol estructura de forma bastant simple, només amb la introducció de dos tipus de matrius: les que fan referència al comportament del camp elèctric en l'interior d'un medi i les que fan referència al comportament en la interfície entre dos medis. Utilitzant aquest formalisme, hom pot expressar les amplituds del camp elèctric incident i reflectit en funció del camp elèctric transmès:

$$\begin{bmatrix} A_0^i \\ A_0^r \end{bmatrix} = M_{01}L_1M_{12}L_2\dots M_{N-1}L_NM_{NS} \begin{bmatrix} A_S^i \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.5})$$

on les matrius $M_{\nu,\nu+1}$ (propagació del camp en la interfície entre les capes ν i $\nu+1$) i les L_ν (propagació del camp en la capa ν) són:

$$M_{\nu,\nu+1} = \frac{1}{2n_\nu} \begin{bmatrix} n_\nu + n_{\nu+1} & n_\nu - n_{\nu+1} \\ n_\nu - n_{\nu-1} & n_\nu + n_{\nu+1} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.6})$$

$$L_\nu = \begin{bmatrix} e^{i\frac{2\pi}{\lambda}n_\nu d} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}n_\nu d} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.7})$$

on d , és el gruix i n_ν , és l'índex de refracció complex de la capa ν .

La transmitància, reflectància i absorbència del sistema aire/multicapa/substrat/aire podran treure's de la matriu equivalent a tot el sistema, obtinguda a partir del producte de les matrius de l'equació IV.5. El coeficient de transmissió el podrem obtenir simplement com:

$$t = \frac{A_S^i}{A_0^i} \quad (\text{IV.8})$$

mentre que el de reflexió serà:

$$r = \frac{A_0^r}{A_0^i} \quad (\text{IV.9})$$

Les expressions anteriors, permeten identificar els coeficients de transmissió i reflexió amb els elements de matriu de la matriu S equivalent del sistema aire/multicapa/substrat/aire, obtenint per a la transmitància, la reflectància i l'absorbència els següents valors:

$$T = \frac{n_s}{n_0} \frac{1}{|S_{11}|^2} \quad (\text{IV.10})$$

$$R = \frac{|S_{21}|^2}{|S_{11}|^2} \quad (\text{IV.11})$$

$$A = 1 - T - R \quad (\text{IV.12})$$

Una aproximació al coeficient d'absorció de la multicapa el podem trobar a partir de l'absorbància:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \log(1 - A) \quad (\text{IV.13})$$

Cal fer esment que el coeficient d'absorció tret de l'expressió IV.13 no és el mateix que el coeficient d'absorció teòric que s'ha introduït per a realitzar els càlculs, sinó que és el coeficient d'absorció tal i com l'obtindríem d'un espectre de PDS, i que ve afectat, per tant, per les interferències. Aquest coeficient d'absorció presenta una desviació important del valor teòric per a absorcions altes, però respon de forma prou acurada en la zona del front d'Urbach i en la zona de feble absorció.

En tots els càlculs anteriors, la part real de l'índex de refracció s'ha considerat aproximada per un comportament tipus Sellmeier, vàlid en la zona de feble absorció, i obtingut a partir de la teoria clàssica de la dispersió i suposant la presència d'un únic oscil·lador de longitud d'ona pròpia λ_0 [Delgado 1989]:

$$n^2 = 1 + \frac{n_\infty^2 - 1}{1 - \left[\frac{\lambda_0}{\lambda} \right]^2} \quad (\text{IV.14})$$

Aquesta expressió donarà un índex de refracció constant quan es prengui $\lambda_0 = 0$, mentre que la part imaginària de l'índex de refracció s'ha modelitzat utilitzant un coeficient d'absorció propi de les transicions banda-banda segons l'aproximació de Tauc i considerant que l'índex de refracció és constant (equació IV.15), i l'absorció pròpia de les cues de banda (equació IV.16), segons la zona de l'espectre, i s'ha afegit l'absorció deguda als possibles estats localitzats en el gap amb una gaussiana de defectes:

$$\alpha = \frac{1}{E} B^2 (E - E_g)^2 \quad (\text{IV.15})$$

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left(\frac{E}{E_0} \right) \quad (\text{IV.16})$$

Dels quatre paràmetres existents en aquestes dues expressions (B , E_g , α_0 i E_0) un d'ells ve determinat per la condició d'imposar que l'espectre sigui continu i derivable en tot el rang, ja que físicament hom no pot esperar cap singularitat en l'espectre d'absorció.

Si bé aquest tractament és difícilment aplicable per a l'obtenció dels valors de molts dels paràmetres òptics de les multicapes, puix el càlcul de cada punt d'un espectre de transmitància o d'absorbància implica el producte de $2N+1$ matrius, i intentar realitzar un ajust per mínims quadrats amb tants paràmetres seria excessivament lent, aquesta aproximació ens ha permès, com més endavant veurem, el simular alguns trets característics de molts dels espectres obtinguts, que d'altra manera serien de difícil interpretació.

algun corriment real es detectarà.

Per estudiar el possible corriment dels gaps en les estructures multicapa hem seleccionat tres sèries, totes elles dipositades amb els mateixos materials de referència: la sèrie 2 i la 3 de composició variable i la sèrie 5.1 de composició constant.

A la figura IV.1 es presenten els espectres de transmittància de dues capes homogènies dels materials de referència d'aquestes sèries. La deducció dels paràmetres òptics d'aquestes mostres s'ha realitzat mitjançant l'ajust de l'espectre experimental amb l'espectre teòric que hom pot calcular amb el formalisme presentat a l'expressió IV.10, considerant per a les transicions banda-banda la llei de Tauc.

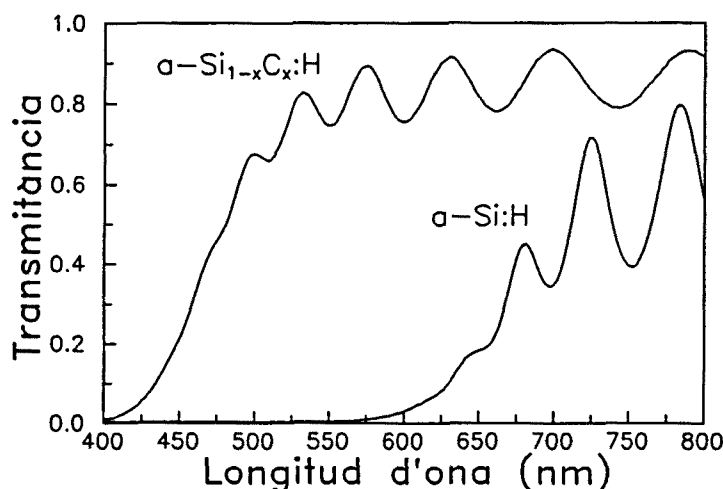


Figura IV.1. Espectres de transmittància òptica de dues capes homogènies dels materials de referència de les sèries 2, 3 i 5.1.

L'ajust dels espectres no és fàcil pels motius esmentats anteriorment, i tot i comptar amb nombroses interferències en el cas de la capa de a-Si_{1-x}C_x:H i conèixer amb molt bona aproximació el gruix de la mostra per altres tècniques, les lleugeres variacions de l'alçada dels màxims de transmittància per alguna causa desconeguda com pugin ser la rugositat, incoherència, o inhomogeneïtats, fan que en l'ajust calgui afegir-hi un terme multiplicatiu menor que 1 per tal d'ajustar la forma de l'espectre (justificable amb alguna de les anteriors causes). De totes maneres s'ha vist que el gap que hom obté no és sensible a les variacions dels altres paràmetres, la qual cosa ens dóna confiança en els resultats d'aquest. Així hem obtingut uns valors dels gaps per als dos materials de referència de 1.67 eV per al a-Si:H i de 2.35 eV per al a-Si_{1-x}C_x:H.

Hem seguit el mateix procediment per als espectres de les multicapes de les sèries

esmentades (vegeu figures IV.2, IV.3 i IV.4), encara que en tots els casos ha calgut afegir-hi algun terme multiplicatiu per problemes amb l'ajust dels espectres experimentals.

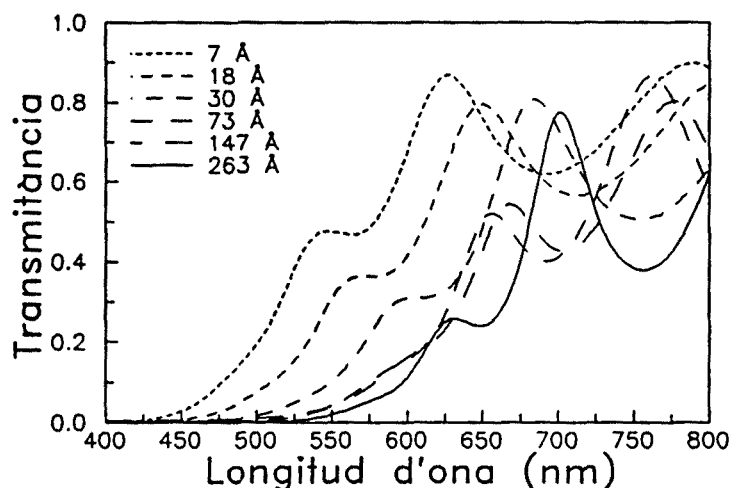


Figura IV.2. Espectres de transmissió òptica de les multicapes de la sèrie 2 (composició variable i gruix de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ de 37 Å). El gruix indicat és el de $a\text{-Si:H}$.

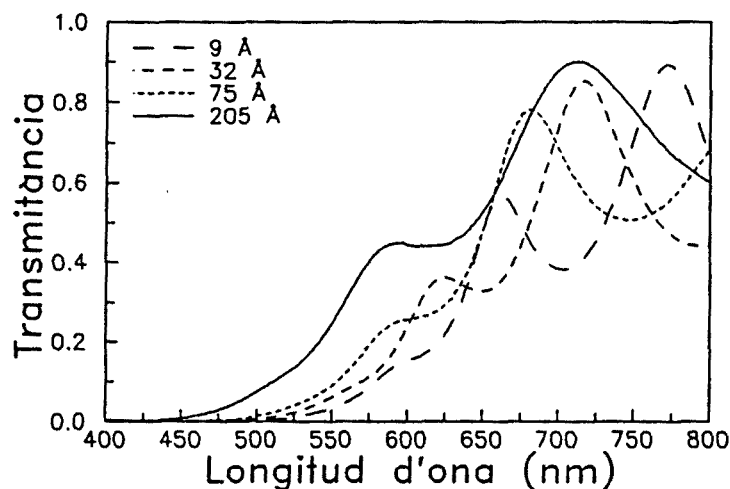


Figura IV.3. Espectres de transmissió òptica de les multicapes de la sèrie 3 (composició variable i gruix de $a\text{-Si:H}$ de 55 Å). El gruix indicat és el de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.

L'únic paràmetre de l'ajust que s'ha pres com a bo és el gap, ja que tant els referents al front d'Urbach, com els de l'índex són poc fiables degut a les possibles variacions de l'alçada dels espectres de transmissió experimentals i la forta influència que té aquesta alçada sobre aquests paràmetres.

Ja de l'observació dels espectres, si considerem que totes les mostres tenen aproximadament el mateix gruix dins de cadascuna de les tres sèries, es pot veure com hi ha

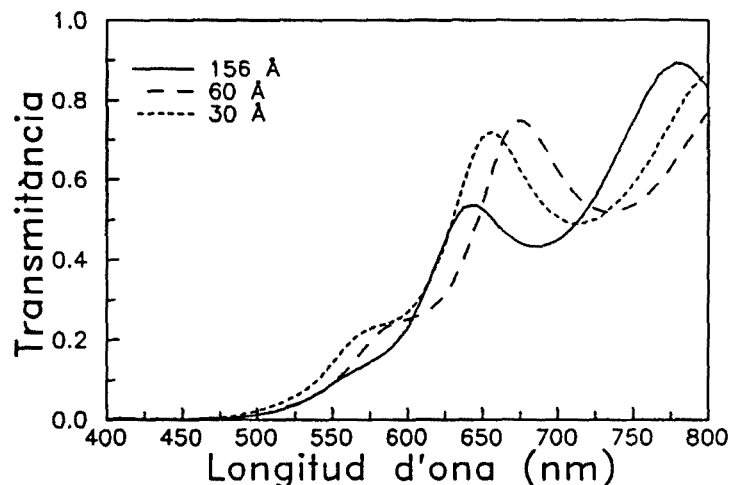


Figura IV.4. Espectres de transmissió òptica de les multicapes de la sèrie 5.1 (composició i gruix total constants i gruixos i nombre de bicapes variables. El gruix indicat és el de a-Si:H).

un apreciable increment del gap òptic en disminuir el gruix de a-Si:H en la sèrie 2, i en augmentar el gruix de a-Si_{1-x}C_x:H en la sèrie 3. En la sèrie 5.1 pot observar-se un augment petit del gap en disminuir els gruixos, encara que no tant palès com en els altres casos.

Per obtenir els gaps esperats teòricament, considerant interfícies totalment abruptes i sense cap tipus d'efecte quàntic, hem escollit els paràmetres dels ajustos dels dos materials de referència per simular els espectres de transmissió de les multicapes, i hem calculat els gaps realitzant l'ajust posterior dels espectres simulats.

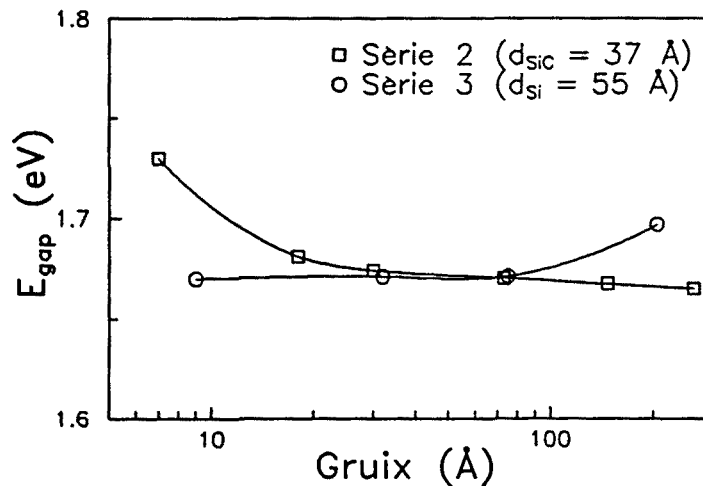


Figura IV.5. Gaps òptics efectius de la simulació de les multicapes de les sèries 2 i 3 en funció del gruix de a-Si:H per a la sèrie 2 i de a-Si_{1-x}C_x:H per a la sèrie 3.

A la figura IV.5 es presenten els gaps de Tauc mesurats dels espectres simulats per a les dues sèries de composició variable en funció del gruix de a-Si:H per a la sèrie 2 i de a-Si_{1-x}C_x:H per a la sèrie 3. Hom pot veure com hi ha un cert canvi del gap de Tauc a mesura que canviem la composició promig de les multicapes, augmentant quan disminuïm el gruix de a-Si:H en la sèrie 2 i quan augmentem el gruix de a-Si_{1-x}C_x:H en la sèrie 3. Aquestes variacions del gap, tot i ser petites, posen de manifest que sempre hi pot haver una petita contribució al corriment de gap efectiu en la multicapa degut només a considerar una teoria de medi efectiu. Cal esmentar que en una teoria de medi efectiu en la que es considerés que l'aliatge no absorbeix, hom no esperaria cap canvi del gap efectiu [Ugur *et al.* 1985]. En el cas de les sèries de composició constant no s'observa cap variació en el gap de les simulacions.

Si en lloc d'utilitzar el gap de Tauc (expressió IV.1) per les simulacions haguèssim emprat el de Cody (expressió IV.2), o el de Davis i Mott (expressió IV.3), obtindríem el mateix comportament per al gap dels espectres simulats, sempre i quan haguèssim mantingut la mateixa aproximació per determinar-lo. Per tant el que d'entrada podem afirmar és que ha d'existir un canvi en el gap de les sèries de composició variable, degut només als canvis en la composició promig. Aquest canvi pot induir errors a l'hora de buscar una causa per a les variacions del gap efectiu de sèries de multicapes amb composició constant, fent que s'atribueixin les variacions a efectes quàntics o a altres fenòmens quan és perfectament normal que es produeixin.

Pel que fa als gaps experimentals s'han mesurat els gaps de Tauc i de Cody de les multicapes d'aquestes dues sèries, obtenint els resultats presentats a les figures IV.6 i IV.7.

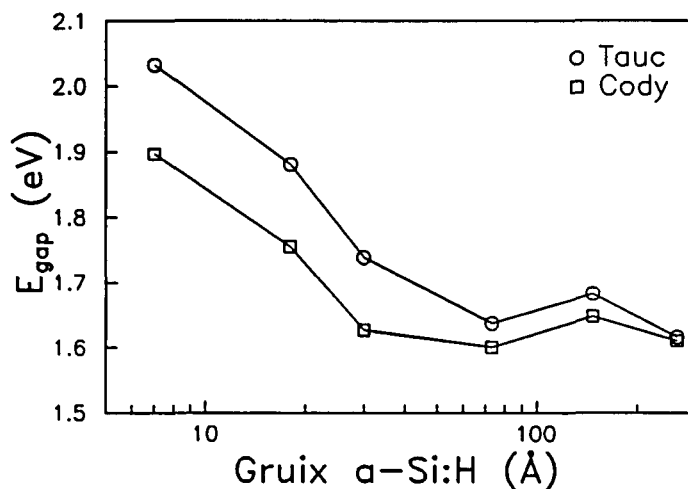


Figura IV.6. Gaps de Tauc i de Cody en funció del gruix de a-Si:H calculats a partir dels espectres experimentals de transmitància òptica de les multicapes de la sèrie 2.

Hom pot observar sempre un valor lleugerament inferior del gap de Cody respecte del de Tauc, fet ben conegut [Delgado 1989], però el que ens importarà, més que el valor concret del gap en cadascuna de les aproximacions, serà el comportament d'aquest gap en variar els gruixos.

Hom pot veure com en la sèrie 2 (vegeu figura IV.6) existeix un canvi del gap tant amb l'aproximació de Cody com amb la de Tauc, encara que les variacions amb la de Cody no són tan importants. Tot i així les variacions són més grans que en els gaps simulats de la mateixa sèrie, per la qual cosa ha d'haver algun mecanisme que incrementi el gap efectiu en les multicapes amb gruixos de a-Si:H més petits. Entre els mecanismes possibles hi figura el d'un efecte de confinament de portadors amb l'aparició de nivells quàntics, però pels gruixos a partir dels quals comença a produir-se aquest increment del gap en l'aproximació de Cody, pensem que pot existir una altra explicació en termes d'efectes de barreja a les interfícies. Com ja hem vist en el capítol III, les interfícies no són perfectament abruptes, i sempre existeix un cert nivell de rugositat o de perfils de contingut de carboni suaus que poden fer que el gruix efectiu de a-Si:H amb les mateixes propietats que en capa homogènia sigui inferior al gruix suposat, canviant, per tant, la quantitat de llum absorbida en un determinat rang de longituds d'ona.

Per a la sèrie 3, s'observa com hi ha un canvi important del gap de Tauc, mentre que

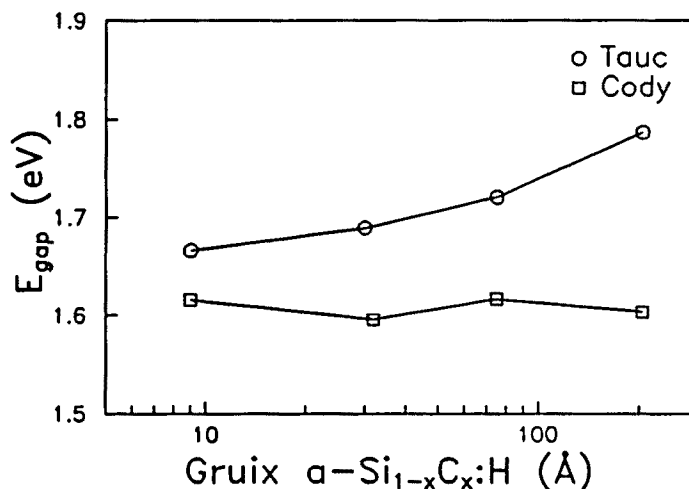


Figura IV.7. Gaps de Tauc i de Cody en funció del gruix de $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ calculats a partir dels espectres experimentals de transmissió òptica de les multicapes de la sèrie 3.

el de Cody no varia pràcticament. Pensant en la possible existència d'efectes quàntics o d'efectes de barreja a les interfícies, en mantenir constant el gruix de $\alpha\text{-Si:H}$, sembla que no hauria de canviar el gap efectiu de la multicapa, per la qual cosa ens sembla molt més raonable el resultat que s'obté de l'aproximació de Cody.

Tant en la sèrie 2 com en la 3 s'ha variat el gruix total de $\alpha\text{-Si:H}$ existent en la multicapa i és un fet conegut que sovint l'aproximació de Tauc provoca variacions del gap en canviar el gruix, mentre que les aproximacions de Cody i de Davis i Mott no [Collins i Huang 1986; Delgado *et al.* 1988]. Aquestes variacions del gap amb el gruix observades en una capa homogènia són degudes a que el comportament real del coeficient d'absorció en la zona que hom pot estudiar amb OTS s'allunya del comportament de Tauc, és a dir, la representació de Tauc $((\alpha E)^{1/2}$ vs. E) es corba lleugerament, i les variacions en la quantitat total de llum absorbida fan que la longitud d'ona per la qual s'absorbeix una determinada quantitat de llum sigui lleugerament diferent, i, per la curvatura de la representació, l'extrapolació doni un valor diferent del gap dependent del rang energètic considerat. En el nostre cas, el canviar la composició de les multicapes en una sèrie és equivalent a canviar el gruix, ja que, per arribar a un determinat nivell d'absorció, dependent de les relacions de gruixos entre els dos materials, caldrà anar a una determinada longitud d'ona que serà més gran com més aliatge hi hagi en la multicapa.

Els resultats presentats ens fan pensar que la presència d'efectes quàntics no és descartable, però que en tot cas hi ha altres possibles explicacions que podrien donar un

comportament similar, com seria la no abruptesa de les interfícies, cosa que, per altra banda, s'ha evidenciat en el capítol III.

Tots aquests resultats que fan referència al gap òptic de les multicapes seran discutits novament més endavant a la llum dels resultats d'espectroscòpia de deflexió fototèrmica, que, a través de la determinació de la posició del front d'Urbach, permeten treure'n una informació similar.

Abans de cloure l'apartat que fa referència als resultats d'OTS volem presentar un altre resultat que és interessant per la implicació que pot tenir cara a la consideració dels resultats d'espectroscòpia de desviació fototèrmica. Com ja s'ha vist en tots els espectres de transmittància experimentals presentats sempre hi ha una sèrie de màxims i mínims de transmittància, que són produïts per les interferències constructives i destructives dels camps electromagnètics transmés i reflectit en les interfícies substrat/multicapa i multicapa/aire. Aquestes interferències es produeixen sempre que hi hagi una interfície entre dos medis de paràmetres òptics diferents. En el cas d'estructures multicapa serà difícil observar aquest efecte en les interfícies de la multicapa, ja que els gruixos més habituals són molt més petits que les longituds d'ona emprades, però en el cas de les multicapes amb gruixos més elevats aquest fet pot ser important.

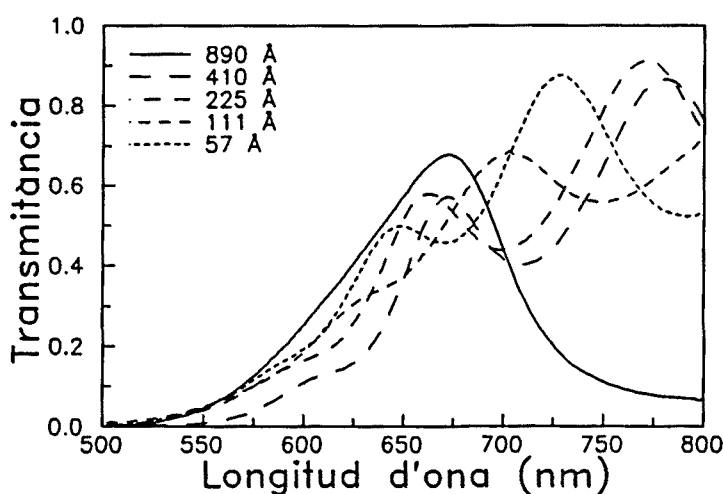


Figura IV.8. Espectres de transmittància òptica de les multicapes de la sèrie 4 (composició constant, nombre de bicapes variable, gruixos dels materials semblants). El gruix indicat és el de a-Si:H.

Aquest és el cas de la multicapa amb 4 bicapes de la sèrie 4 (vegeu figura IV.8), amb uns gruixos per al a-Si:H i a-Si_{1-x}C_x:H de 890 i 790 Å respectivament. En l'espectre de

transmitància d'aquesta multicapa pot observar-se un sol màxim molt pronunciat respecte la transmitància fora del màxim. Aquesta multicapa actua gairebé com un filtre interferencial. Per tal d'estar segurs sobre aquest comportament s'ha simulat l'espectre d'aquesta mostra. El resultat de la simulació es presenta a la figura IV.9.

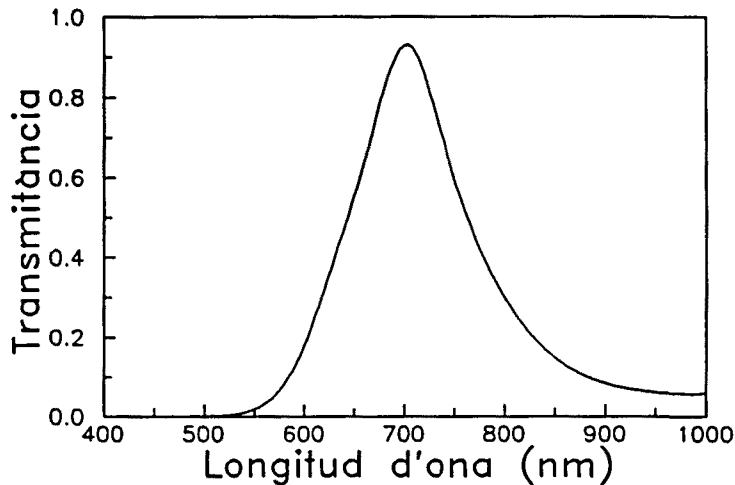


Figura IV.9. Espectre de transmissió òptica simulat de la multicapa M91C15 de la sèrie 4 formada per 4 bicapes de 890 Å de a-Si:H i 790 Å de a-Si_{1-x}C_x:H.

Tot i no coincidir les alçades de l'espectre experimental i el simulat, el que sí es reproduïx és l'efecte de filtre interferencial que provoca aquesta multicapa. A més de la curiositat d'aquest resultat, el seu interès és el prevenir sobre tots els resultats òptics de les multicapes amb els gruixos d'alguna de les capes elementals elevats, ja que el fet que es produeixi algun tipus d'interferència d'aquest estil pot afectar de forma important als espectres de deflexió fototèrmica provocant errors en la determinació de la densitat d'estats que poden ser importants.

IV.3. MESURES AMB ESPECTROSCÒPIA DE DEFLEXIÓ FOTOTÈRMICA (PDS)

La tècnica d'espectroscòpia de deflexió (o desviació) fototèrmica (PDS) és una tècnica de caracterització òptica que permet analitzar de forma acurada l'absorció òptica en semiconductors amorfs en la zona del front i en la zona de feble absorció. En aquest sentit, aquesta tècnica és complementària de l'espectroscòpia de transmissió òptica i permet obtenir l'espectre d'absorció en la zona on aquesta darrera tècnica és menys sensible.

L'utilització de la PDS per a la caracterització de capes de semiconductors amorfs permet obtenir els paràmetres característics del front d'Urbach (vegeu equació IV.4): la posició, donada per l'energia per a la qual l'absorció pren un valor predeterminat (normalment E_{03} , corresponent a una absorció de 10^3 cm^{-1}), essent una mesura del gap òptic, i l'amplada que ve donada pel pendent de la gràfica de l'absorció en escala logarítmica (E_0).

La mesura acurada de la absorció en la zona de dèbil absorció permet obtenir una mesura aproximada de la densitat d'estats subgap, és a dir dels defectes que energèticament es troben entre els llindars de les bandes. En el cas d'estructures multicapa, la mesura de la densitat de defectes en diferents mostres que guardin relacions de gruixos conegudes permet determinar, a més, la densitat d'estats deguda a les interfícies, donant, d'aquesta manera, una mesura de la qualitat d'aquestes.

IV.3.1. Principis de la tècnica

L'espectroscòpia de deflexió fototèrmica (PDS) és una tècnica de caracterització òptica molt emprada per a la caracterització d'interfases sòlid-líquid i sòlid-gas [Amer i Jackson 1984].

La tècnica permet obtenir una mesura directa de l'absorció que es produeix en una mostra a través del escalfament que es produeix en aquesta degut als processos de recombinació no radiatius. El principal avantatge d'aquesta tècnica sobre altres espectroscòpies òptiques és que permet mesurar absorcions molt febles (fins a 1 cm^{-1}).

Existeixen dues geometries possibles per a la detecció d'aquesta absorció: la colineal i la transversal [Jackson *et al.* 1981].

En la geometria colineal, es fan incidir en la mateixa direcció sobre la mostra una radiació de bombeig, que serà absorbida donant lloc a l'escalfament, i una radiació sonda (normalment un làser) que experimentarà una certa desviació en travessar la mostra. Aquesta desviació és deguda al gradient d'índex de refracció que es produeix en la mostra segons la llum absorbida.

En la geometria transversal (figura IV.10) la radiació de bombeig incideix perpendicularment a la mostra, mentre que la sonda passa fregant la seva superfície. En aquesta geometria, l'escalfament de la mostra es transmet al medi que l'envolta, i li produeix un gradient de l'índex de refracció en la interfase. Aquest gradient de l'índex de refracció produeix la desviació del feix de llum utilitzat com a sonda.

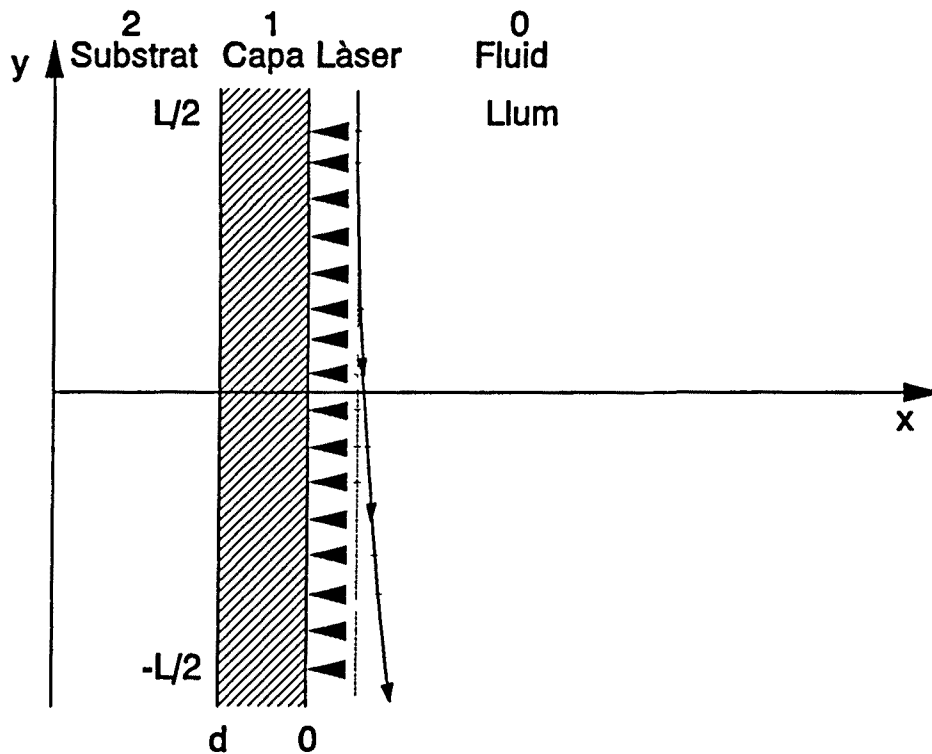


Figura IV.10. Geometria transversal de l'espectroscòpia de deflexió fototèrmica per a un sistema substrat-capa-fluid.

En el cas de semiconductors amorfs, s'utilitza aquesta segona geometria per no requerir que la mostra sigui transparent a la radiació sonda. Caldrà, però, disposar d'un medi amb un índex de refracció força variable amb la temperatura per a la longitud d'ona de la radiació sonda i tenir molta cura a l'hora d'alinejar el feix rasant a la mostra.

Hom pot resoldre l'equació de difusió de la calor per als tres medis (substrat-capa-fluid) en una dimensió, puix les dimensions del feix làser utilitzat com sonda comparades

amb la zona il·luminada de la mostra ho permeten [Amer i Jackson 1984; Serra 1991]. Aquestes equacions de calor ens permetran relacionar la desviació experimentada pel feix sonda amb l'absorció de la mostra per a una determinada longitud d'ona de la radiació de bombeig. Fent variar la radiació incident, podrem determinar l'espectre d'absorció d'una mostra.

La detecció del senyal PDS (tensió proporcional a la desviació del feix sonda) es realitza amb un amplificador síncron, la qual cosa permet arribar a detectar nivells molt baixos d'absorció.

Per a l'obtenció de l'espectre d'absorció a partir del senyal PDS (S), cal avaluar prèviament el valor de saturació del senyal (S_{sat}). A partir d'aquest valor, hom pot obtenir l'espectre d'absorció amb l'expressió [Amer i Jackson 1984]:

$$\alpha(E) = -\frac{1}{d} \log \left[1 - \exp \left[\frac{S(E)}{S_{sat}} \right] \right] \quad (IV.17)$$

A l'expressió IV.17 hi ha implícites diverses hipòtesis:

- la font és incoherent,
- la reflectivitat de la mostra se suposa constant per a tot el rang espectral,
- la capa és prima tèrmicament (la longitud de difusió és molt més gran que el gruix),
- el feix de bombeig presenta un radi superior a la longitud de difusió tèrmica,
- la capa arriba a absorbir tota la llum incident per a alguna longitud d'ona.

De les hipòtesis anteriors, les que fan referència a la reflectivitat i a la total absorció de la mostra seran les que poden presentar més problemes.

IV.3.2. Sistema experimental

El sistema experimental utilitzat per a la caracterització de les mostres ha estat un espectroscopi de deflexió fototèrmica amb una geometria transversal. Aquest sistema està esquematitzat a la figura IV.11.

La mostra, dipositada sobre vidre Corning, està submergida en tetraclorur de carboni (CCl_4) dins d'una cubeta de quars. Aquesta cubeta està situada en un banc òptic i pot ser desplaçada amb un micròmetre. També en el mateix banc òptic hi ha situats el làser d'He-Ne

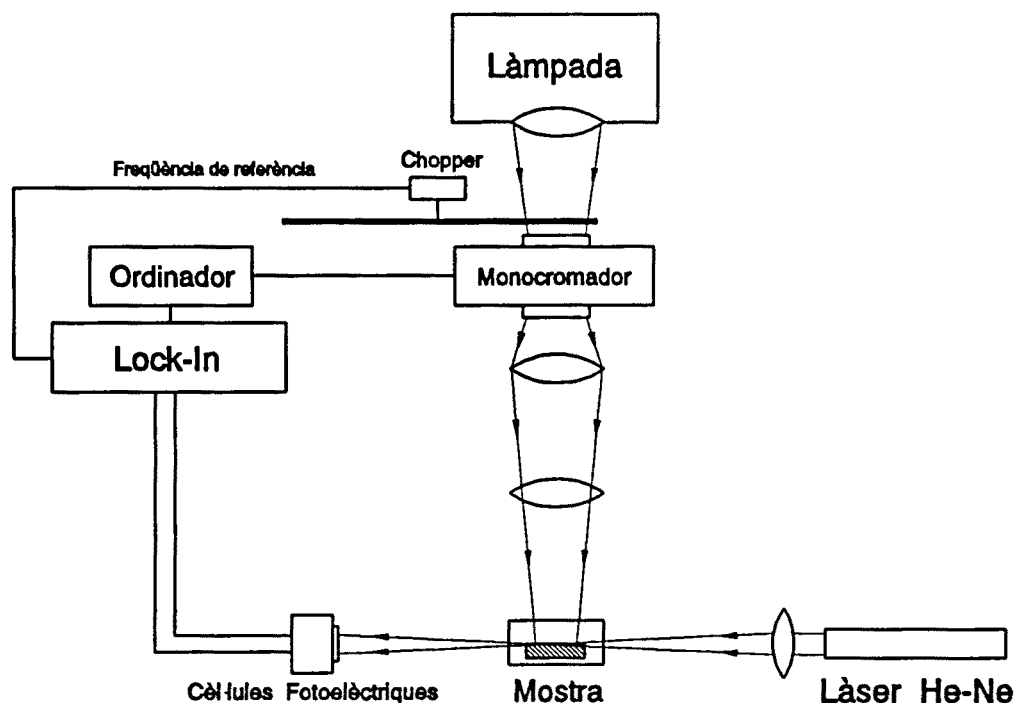


Figura IV.11. Esquema del sistema experimental per a la mesura de l'absorció en funció de l'energia de la radiació incident.

(633 nm), un sistema de lents per focalitzar-lo i les dues cèl·lules fotoelèctriques que ens permetran detectar la desviació del feix.

Per tal de reduir el soroll, el camí òptic entre el làser i la cubeta i entre aquesta i les cèl·lules es recorre a través de dos tubs negres tapats pels extrems amb vidre, de manera que es minimitzin les turbulències en el recorregut del feix làser.

La llum incident sobre la mostra prové d'una làmpada halògena. Aquesta llum passa a través d'un monocromador amb dues xarxes i d'un sistema de filtres d'ordre, que permet seleccionar longituds d'ona en el rang de 400 - 2320 nm. Aquesta llum és modulada a 7 Hz per un trossejador (*chopper*) i focalitzada sobre la mostra amb un sistema de lents esfèriques.

Els senyals provinents de les cèl·lules fotoelèctriques són amplificats a l'entrada d'un amplificador *lock-in* (Stanford SR-530), en sincronia amb la freqüència de modulació de la llum. Aquesta lectura serà proporcional a la desviació del feix làser.

Finalment, tot el sistema està automatitzat mitjançant un ordinador personal que governa l'amplificador *lock-in*, i els motors pas a pas del sistema de filtres d'ordre i de les xarxes de difracció del monocromador.

Per a l'obtenció dels espectres d'absorció de la mostra en el rang visible-infraroig

proper, s'ha mesurat prèviament el senyal que s'obté d'una mostra que absorbeix la pràctica totalitat de la llum en aquest rang. En el nostre cas hem utilitzat com a senyal negre de referència el d'una capa de grafit evaporada sobre vidre Corning. Aquest senyal s'ha tornat a mesurar cada cop que la bombeta halògena s'ha canviat, per tal d'eliminar possibles variacions dels espectres d'absorció degudes a canvis en l'espectre d'emissió de la làmpada. Posteriorment es mesurarà per a cada mostra el senyal proporcional a la desviació del feix làser que provoca, i es mirarà el valor màxim del quocient entre els dos senyals (el de la mostra i el de la capa absorbent). Aquest quocient serà màxim en la zona de l'espectre en que tota la llum és absorbida per la mostra. L'espectre d'absorció s'obindrà a partir de l'expressió IV.17 on S_{sat} és el senyal de la capa absorbent de referència dividit pel valor màxim del quocient.

A la figura IV.12 es presenten els senyals PDS obtinguts amb les dues xarxes per a una mostra de grafit evaporat utilitzada com a referència i per a una mostra de a-Si:H. La part dreta de la mateixa figura presenta l'espectre d'absorció $\alpha(E)$ que s'obté per a aquesta mostra amb el mètode descrit anteriorment.

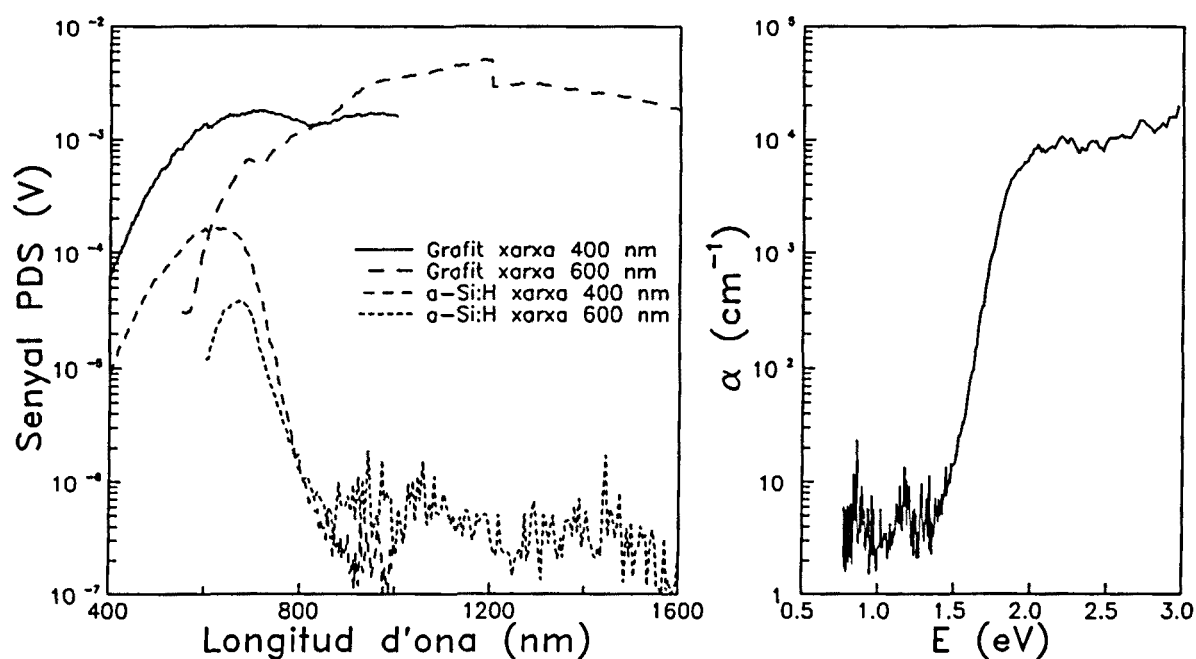


Figura IV.12. Senyal PDS amb les dues xarxes de difracció corresponents al grafit i a una capa de a-Si:H (esquerra) i espectre d'absorció resultant (dreta).

Un cop obtingut l'espectre $\alpha(E)$ experimental a partir del senyal PDS, els paràmetres que ens interessarà calcular són els que determinen el front d'Urbach (amplada E_0 i posició

determinada per E_{03} , de l'expressió IV.4) i la densitat d'estats.

Aquest valor d' E_{03} correspon a l'energia per a la qual la mostra presenta una absorció de 10^3 cm^{-1} , i es pot prendre com una bona mesura del gap. A partir de les expressions IV.1 i IV.4, un cop fixats E_g , B i E_0 , d'imposar la continuïtat i la derivabilitat de l'espectre d'absorció resultant, E_{03} queda unívocament determinat, per la qual cosa és justificable el prendre'l com una mesura del gap.

En la zona de feble absorció de l'espectre, l'absorció serà deguda als estats localitzats en el gap, normalment atribuïts a enllaços no saturats en tots els estats de càrrega possibles, però encara restarà sempre una petita contribució dels estats de la cua de banda que caldrà restar.

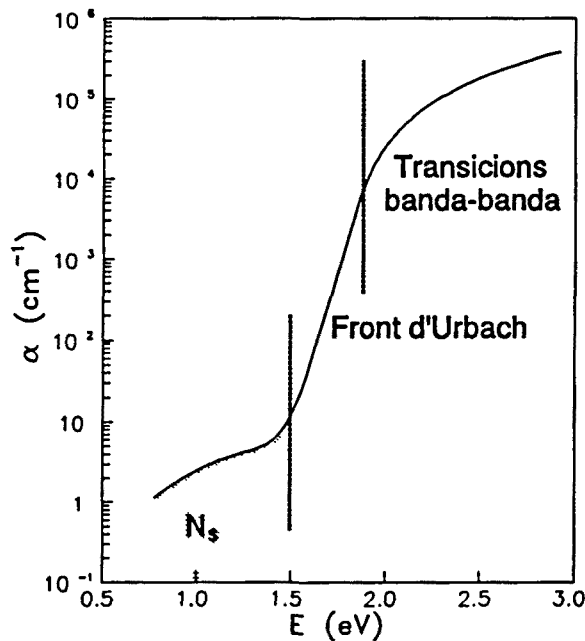


Figura IV.13. Zones de l'espectre d'absorció per a un semiconductor amorf. La zona ombrejada correspon a l'àrea utilitzada per al càlcul de la densitat d'estats localitzats en el gap.

El càlcul de la densitat d'estats s'ha realitzat integrant l'espectre en la zona de feble absorció:

$$N_s = cnt \times \int \alpha_{\alpha}(E) dE \quad (\text{IV.18})$$

on la constant pot calcular-se de forma teòrica [Freeman i Paul 1978, 1979] obtenint un valor de $7.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, i α_{α} és l'absorció en excés, és a dir restant a l'espectre $\alpha(E)$

experimental, l'extrapolació del front d'Urbach cap a baixes energies. A la figura IV.13 es mostra la zona de l'espectre $\alpha(E)$ a que correspon aquesta integral.

Cal assenyalar que, per la zona de baixes energies, tots els espectres s'han tallat a partir de 0.9 eV, puix a partir d'aquesta zona el substrat de Corning presenta un pic d'absorció important.

IV.3.3. Resultats experimentals

Les figures IV.14 a IV.16 presenten alguns dels espectres d'absorció òptica obtinguts amb PDS per a les multicapes d'aquest treball. Es presenten els resultats corresponents a les sèries que ens han semblat més interessants: les dues sèries de composició variable (sèrie 2 i sèrie 3) i la sèrie 4, de composició constant.

A totes les mostres poden distingir-se clarament les tres zones d'absorció ja esmentades: la zona de forta absorció, el front d'Urbach i la zona d'absorció subgap o feble absorció, encara que sempre afectades per les interferències múltiples que produeixen les reflexions a les interfícies aire/multicapa i multicapa/substrat, i, en algun cas, les interfícies internes de la multicapa.

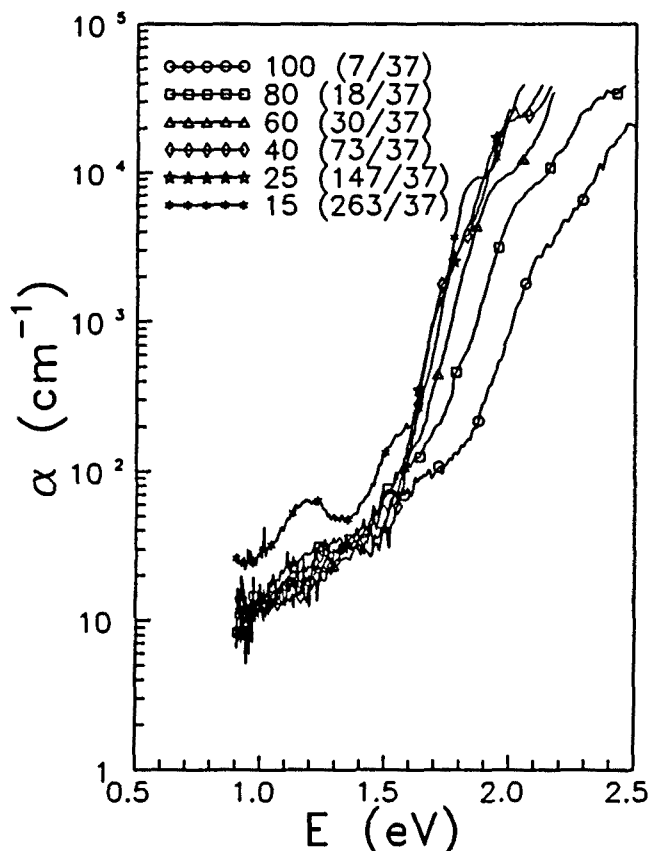


Figura IV.14. Espectres de absorció per a les multicapes de la sèrie 2 obtinguts mitjançant PDS. S'indiquen el nombre de bicapes i els gruixos en Å del a-Si:H i del a-Si_{1-x}C_x:H.

Els trets més clars que s'observen en tots els espectres de multicapes són un front d'absorció menys abrupte que en una capa de a-Si:H (això voldrà dir una E_0 superior), una

absorció subgap superior a les mostres de a-Si:H, i una posició del front variable en un rang important d'energies simplement canviant els paràmetres geomètrics de l'estructura.

Potser les sèries on es posen més de manifest aquests trets són les sèries 2 i 3, ambdues corresponents a sèries on la composició de les multicapes s'ha variat de forma important a través de canvis en el gruix d'un dels materials i manteniment del gruix de l'altre, i variació del nombre de bicapes per tal d'obtenir un gruix total aproximadament constant per a totes les multicapes d'una mateixa sèrie. Així en el cas de la sèrie 2 s'ha mantingut constant el gruix de les capes de a-Si_{1-x}C_x:H, i en la sèrie 3, les capes de a-Si:H.

En la sèrie 2 (vegeu figura IV.14) es pot observar un desplaçament sistemàtic del front cap a altes energies i un augment de la seva amplada en augmentar el nombre de bicapes, així com un augment important de la densitat d'estats, manifestat en un increment de l'absorció subgap.

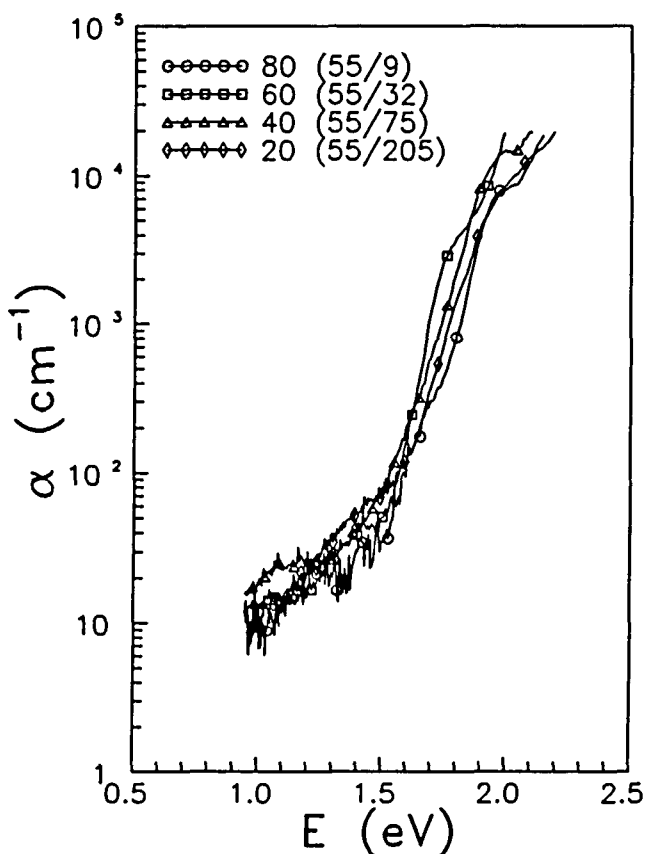


Figura IV.15. Espectres de absorció per a les multicapes de la sèrie 3 obtinguts mitjançant PDS. S'indiquen el nombre de bicapes i els gruixos en Å del a-Si:H i del a-Si_{1-x}C_x:H.

En els espectres de la sèrie 3 no sembla haver-hi cap tendència evident en la posició

del front ni en la seva amplada, i les variacions que s'observen a la figura IV.15 podrien ser degudes simplement a diferents posicions dels màxims i mínims d'interferència degut a les reflexions múltiples en les interfícies multicapa/aire i multicapa/substrat. Sí sembla existir alguna variació lleugera en la densitat d'estats, manifestada principalment en les diferències en l'absorció a 1.3 eV, essent més important aquesta per les mostres amb menys bicapes (en aquest cas les que contenen més carboni).

En els espectres d'absorció de les multicapes de la sèrie 4, les tendències no són tant evidents, i sembla ser que no hi ha un desplaçament clar del front cap a altes energies en augmentar el nombre de bicapes, així com tampoc s'intueix cap canvi important en l'amplada del front. Per contra, en la densitat d'estats, sí que s'observen algunes lleugeres variacions, augmentant l'absorció subgap en les mostres amb més bicapes.

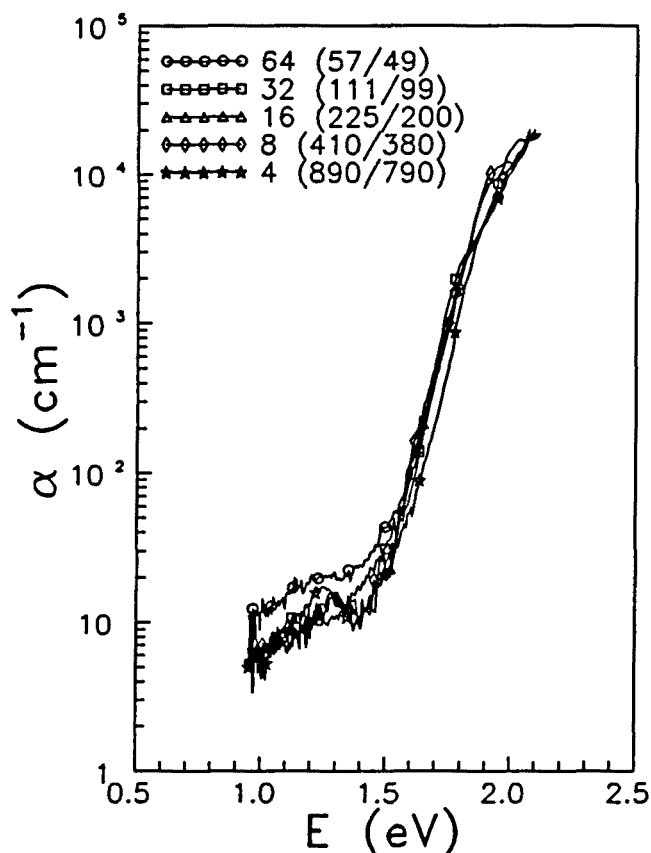


Figura IV.16. Espectres de absorció per a les multicapes de la sèrie 4 obtinguts mitjançant PDS. S'indiquen el nombre de bicapes i els gruixos en Å del a-Si:H i del a-Si_xC_x:H.

Cal destacar la presència d'un màxim en l'absorció subgap en la mostra de 4 bicapes al voltant de 1.2 eV, encara que aquest màxim podria estar relacionat simplement amb algun

comportament òptic anòmal del tipus ja observat en l'espectre d'OTS de la mateixa mostra (vegeu figura IV.8), i motivat per interferències múltiples en les capes elementals d'aquesta multicapa.

En les altres sèries de composició constant els comportaments observats no són gaire diferents dels de la sèrie 4, si exceptuem la sèrie 5.1, on apareix una inversió en la tendència habitual d'aquestes sèries a augmentar l'absorció subgap amb el nombre de bicapes. Aquest fet serà tractat més endavant.

Després d'aquest breu comentari sobre els trets que més criden l'atenció en cadascuna de les sèries s'intenta quantificar aquests trets a través dels càlculs dels paràmetres del front i de la integració de l'absorció subgap. Abans, però, cal remarcar la dificultat que suposa la determinació precisa de tots aquests paràmetres per la presència dels fenòmens d'interferència, i no perdre de vista el lligam que existeix entre tots ells.

Pel que fa a la determinació del front, aquesta pot resultar més o menys senzilla quan es tracti de mostres gruixudes (de l'ordre d'alguns μm), ja que el fet que hi hagi diversos màxims i mínims d'interferència en el front, permet promitjar-los prou bé i obtenir els paràmetres del front de manera molt aproximada. Però en el cas de mostres primes, la presència d'un sol màxim o un sol mínim en el front o en la seva proximitat pot induir un error important a l'hora de determinar la seva abruptesa (el paràmetre E_0), i errors més petits en la determinació de la seva posició (el paràmetre E_{03}), o, el que és el mateix, el gap òptic.

Pel que fa a la determinació de la densitat d'estats en el gap, cal tenir present el mètode emprat per calcular-la (equació IV.22), que fa que un error petit en la determinació del l'amplada del front indueix un error important en la determinació de l'absorció en excés. A aquesta possible font d'error caldrà afegir-li els problemes derivats de les interferències quan el gruix total de la multicapa sigui prim (inferior a $1 \mu\text{m}$), o bé les capes elementals d'alguns dels dos materials sigui prou gruixuda (d'algunes desenes de nm) com per produir interferències. En aquests casos, la presència de poques interferències en la zona de baixa absorció pot fer que no es promitgin prou, donant un valor superior o inferior al real.

IV.3.3.1. Mesura del front d'Urbach

Per a la determinació del front d'Urbach, s'ha seleccionat en cada cas la zona de l'espectre d'absorció que, a simple vista, presentava un comportament exponencial, i s'ha

realitzat un ajust amb una exponencial mitjançant una recta de regressió en la gràfica $\log \alpha$ vs. E . S'ha intentat sempre seleccionar la zona del front de manera que, en fer l'ajust, la recta resultant promitgés de forma adient les interferències. Això no ha resultat sempre fàcil, més quan en tot el front hi ha només un màxim o un mínim d'interferència, la qual cosa condueix a observar com dos pendents molt diferenciats, però sense correspondre cap d'ells exactament al pendent de la mostra. Això fa que tots els valors d' E_0 obtinguts presentin un marge d'error considerable, principalment degut al criteri subjectiu de seleccionar una zona determinada de l'espectre.

L'altre paràmetre definitori del front d'Urbach ens el dóna la seva posició per a un determinat valor de l'absorció (10^3 cm^{-1}). El valor d' E_{03} considerat com a bo no ha estat el mesurat directament sobre l'espectre, puix aquest estaria sotmès també a les petites variacions degudes a les interferències, sinó l'obtingut també de la regressió lineal de la zona seleccionada del front. En tot cas, l'error que es comet en la determinació d' E_{03} depenent de la tria de la zona del front per realitzar l'ajust no és mai tan important com en el cas d' E_0 , la qual cosa permet afinar molt més en aquest paràmetre.

Per les dificultats ja esmentades en la determinació del gap òptic a partir dels espectres de transmissió òptica, el valor d' E_{03} obtingut dels espectres de PDS ha estat pres com una mesura del gap de les multicapes (recordem l'equivalència, ja comentada, entre ambdues magnituds).

Fetes aquestes precisions prèvies, presentarem els valors dels dos paràmetres definitoris del front obtinguts a partir dels espectres $\alpha(E)$ experimentals presentats anteriorment, i la seva evolució dintre de cadascuna de les sèries en variar els paràmetres geomètrics de les multicapes.

A la figura IV.17 es representen els valors de l'amplada (E_0) i la posició (E_{03}) per a les multicapes de la sèrie 2 en funció del gruix de a-Si:H. S'observa un increment important dels dos paràmetres en disminuir el gruix de la capa de a-Si:H, mentre que per gruixos elevats, els dos valors són molt propers als habituals per al a-Si:H (uns 55 meV per a l'amplada i al voltant de 1.7 eV per a la posició). En aquesta sèrie es fa molt evident el corriment cap al blau del gap efectiu de la multicapa, així com l'eixamplament del front. El comportament del gap efectiu, deduït de la variació de la posició del front, és coherent amb l'obtingut amb la dependència de Cody a partir dels espectres d'OTS, allunyant-se més del comportament del gap de Tauc, que varia més fortament (compareu les figures IV.6 i IV.17).

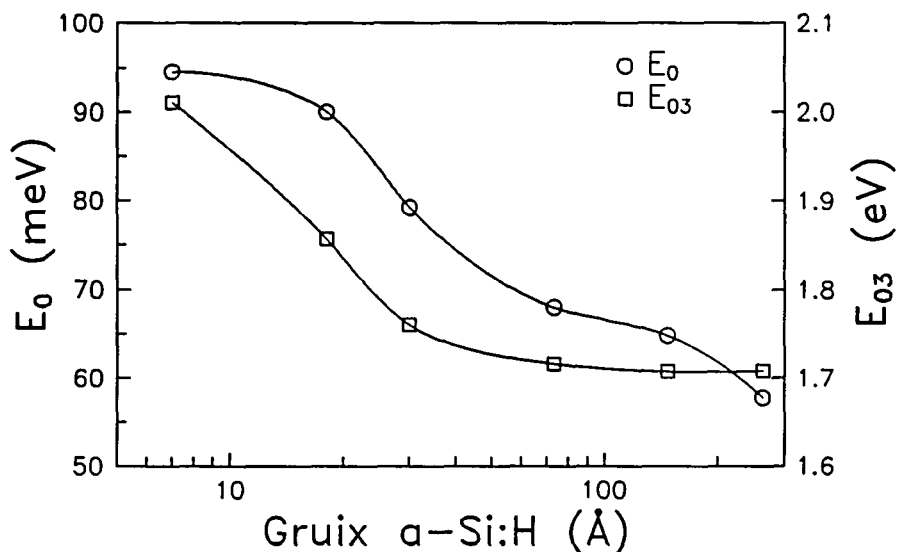


Figura IV.17. Amplada i posició del front d'Urbach en funció del gruix de la capa de a-Si:H per a les multicapes de la sèrie 2 (composició variable i gruix de a-Si_{1-x}C_x:H de 37 Å).

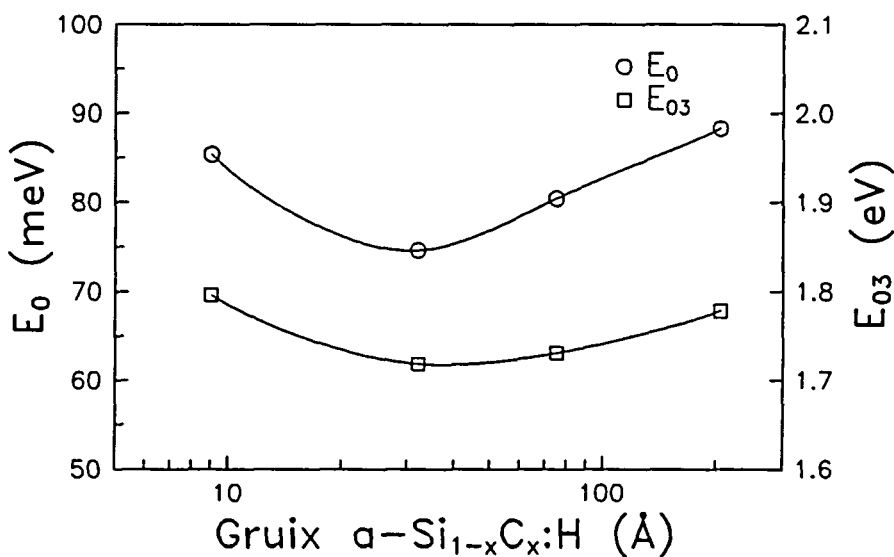


Figura IV.18. Amplada i posició del front d'Urbach en funció del gruix de la capa de a-Si_{1-x}C_x:H per a les multicapes de la sèrie 3 (composició variable i gruix de a-Si:H de 55 Å).

Per a l'altra sèrie de composició variable, la sèrie 3, on el gruix de les capes de a-Si:H ha estat fixat en 55 Å, no s'observa cap tendència important en els paràmetres del front, coherent amb els valors del gap òptic deduïts amb l'aproximació de Cody per a les mateixes multicapes (vegeu figura IV.7). A la figura IV.18 es presenta la variació d'aquests paràmetres amb el gruix de a-Si_{1-x}C_x:H per a les multicapes d'aquesta sèrie. Fins i tot les

variacions observades dels paràmetres podrien ser degudes només a la presència d'interferències en la zona del front en alguna de les mostres. De tota manera, les variacions no són tan significatives com en el cas de la sèrie 2, i no es pot dir que hi hagi alguna dependència important del front amb el gruix de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.

Pel que fa a les sèries de composició constant, a la figura IV.19 es presenten els paràmetres definitoris del front de la sèrie 4. En aquesta sèrie no s'observa cap variació important del front en el rang de gruixos de $a\text{-Si:H}$ escombrat, si excloem una baixada de l'amplada del front en la mostra de 111 Å de $a\text{-Si:H}$, que podria ser deguda novament a efectes d'interferències.

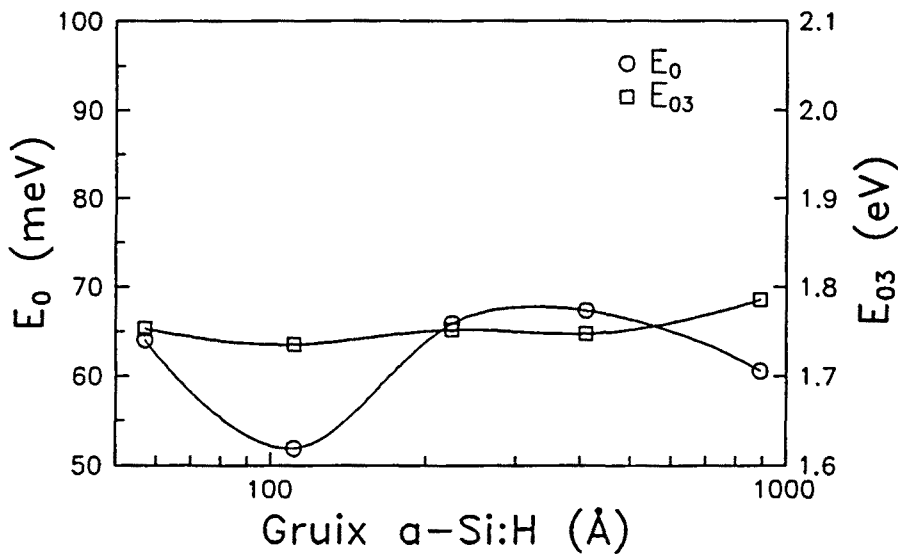


Figura IV.19. Amplada i posició del front d'Urbach en funció del gruix de la capa de $a\text{-Si:H}$ per a les multicapes de la sèrie 4 (composició i relació entre gruixos aproximadament constants).

El fet de no trobar cap tipus de variació important en la posició del front en aquesta sèrie de composició constant fa pensar que molt possiblement no es produeixen efectes de tipus quàntics, si més no, per gruixos de $a\text{-Si:H}$ superiors als 57 Å. Queda el dubte de si això és degut només a que els gruixos de $a\text{-Si:H}$ són encara massa elevats en aquesta sèrie perquè es puguin produir aquests efectes.

Per elucidar aquest punt s'han analitzat les posicions del front per a totes les multicapes de la sèrie 5, ja que en les quatre subsèries que la formen el gruix de $a\text{-Si:H}$ arriba fins a 30 Å, valor per al qual seria raonable l'esperar que es pugués produir algun tipus d'efecte quàntic.

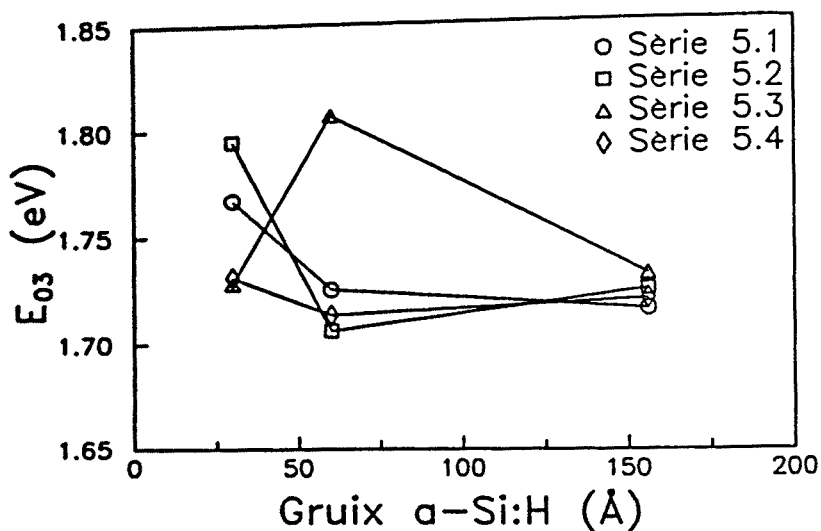


Figura IV.20. Posició del front d'Urbach en funció del gruix de la capa de a-Si:H per a les multicapes de la sèrie 5 (per cada subsèrie la composició és constant).

A la figura IV.20 es presenta la dependència de la posició del front mesurada per a les quatre subsèries en funció del gruix de a-Si:H. Tret de la sèrie 5.3, en totes les altres s'observa un cert increment del gap òptic de les multicapes a mesura que disminueix el gruix de a-Si:H. El fet que en la sèrie 5.3 sigui molt més elevat el gap de la mostra amb 60 Å de a-Si:H pot ser degut a algun efecte d'interferència que dificulti la determinació precisa del front. Notem que en aquesta figura l'escala vertical s'ha exagerat respecte de les anteriors per tal de apreciar millor les possibles variacions de la posició del front. De tota manera, aquesta variació sobtada de la posició del front en la mostra de 60 Å de la sèrie 5.3, fa pensar que la tendència a augmentar el gap en reduir els gruixos que pot observar-se en totes les altres multicapes de la sèrie 5 sigui només fruit de les interferències i no hi hagi un corriment real del gap cap al blau en disminuir els gruixos de les capes de a-Si:H.

Pel que fa a l'amplada del front en aquesta sèrie 5, en la figura IV.21 s'observa en totes les multicapes una tendència acusada a créixer en disminuir el gruix de la capa de a-Si:H.

Aquesta tendència, tot i no ser monòtona degut als possibles errors en la determinació d'aquest paràmetre, és molt més evident que la tendència observada en la posició del front, i pot ser relacionada amb un increment del desordre en les multicapes en augmentar el nombre d'interfícies.

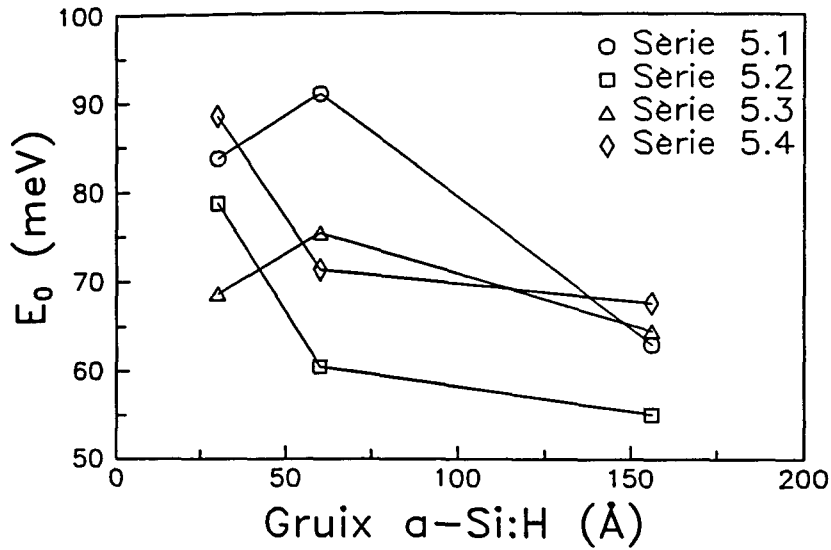


Figura IV.21. Amplada del front d'Urbach en funció del gruix de la capa de a-Si:H per a les multicapes de la sèrie 5 (per cada subsèrie la composició és constant).

Com a conclusió sobre la posició del front, sembla que l'únic tipus de sèries en que s'aprecia alguna variació significativa és en les sèries de composició variable amb el gruix de a-Si_{1-x}C_x:H fixat, observant el corriment cap al blau del gap en disminuir el gruix de les capes de a-Si:H. En les altres sèries les variacions són massa subtils i els possibles errors massa grans com perquè es pugui afirmar amb seguretat que hi ha variacions significatives del gap òptic, que siguin atribuïbles a efectes quàntics o a altres tipus d'efectes.

En quant al comportament de l'amplada del front d'Urbach, l'única sèrie on s'observa una tendència clara d'aquest paràmetre en funció del gruix és novament la sèrie 2. En les altres sèries no hi ha variacions significatives. L'augment de l'amplada del front en disminuir el gruix de a-Si:H ha estat explicat de diverses maneres en la bibliografia:

- En primer lloc, l'explicació primera que es va donar per a l'eixamplament del front en les sèries de multicapes amb gruixos de a-Si:H decreixents, venia determinada per la presència d'efectes quàntics [Abeles i Tiedje 1983]. En produir-se l'aparició de nivells discrets d'energia en el material pou (normalment el a-Si:H), hi havia, a més d'un augment del gap òptic, una distribució d'estats de cua més ampla. Aquest efecte no hauria d'ésser present en les multicapes on el gruix de a-Si:H roman constant, mentre que el de a-Si_{1-x}C_x:H canvia.

- La segona explicació possible per a l'augment de l'amplada del front, que justificaria

aquest fet en sèries de multicapes amb composició constant i en sèries amb composició variable (tan si és constant el gruix d'un material com el de l'altre), seria l'increment del desordre, i per tant de l'energia E_0 , en les interfícies, fent que en qualsevol tipus de sèrie el front es fes més ample en incrementar el nombre de bicapes i, per tant, d'interfícies.

- La tercera explicació, proposada recentment per Bernhard i Bauer [Bernhard i Bauer 1992] és la imposició del grau d'ordre d'un material a l'altre. No sembla gaire agosarat suposar que el créixer un material amb un grau de desordre important ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) sobre un altre molt més ordenat ($a\text{-Si:H}$), ha de donar com resultat que el grau de desordre es vegi reduït respecte del cas en que creixi en una capa homogènia del mateix material. O bé, també pot produir-se la situació contrària: que el grau de desordre d'un material imposi una estructura més desordenada a l'altre material, que en una capa homogènia presentaria un grau d'ordre superior. Lògicament, en fer més gran el gruix d'un dels dos materials, aquest podrà presentar una estructura molt més semblant a la que presentaria en una capa homogènia, fent que, per exemple, en les sèries amb un gruix de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ constant l'amplada del front disminueixi en augmentar el gruix de $a\text{-Si:H}$. Aquesta explicació seria compatible amb càlculs teòrics sobre el comportament de l'amplada del front a mesura que disminueix el gruix de les capes de $a\text{-Si:H}$ en sèries de composició variable [Yonezawa i Sato 1989], que demostren que el grau de desordre augmenta en disminuir el gruix de $a\text{-Si:H}$.

Totes tres explicacions semblen prou plausibles i no són, a més, excloents, per la qual cosa no és gens evident l'atribuir un determinat comportament a només una d'elles. Més aviat es raonable pensar que totes poden tenir la seva contribució. Inicialment es va posar molt més èmfasi en totes les explicacions que involucraven la presència de fenòmens de tipus quàntic, però darrerament es tendeix sempre a intentar evitar al màxim aquestes explicacions, ja que no sembla gens evident des del punt de vista fonamental que sigui factible l'aparició d'aquest tipus de fenòmens en materials on no hi ha un ordre a llarg abast. Malgrat tot, la dificultat de quantificar de forma fiable el pes dels altres fenòmens en el comportament del front d'Urbach fa que no sigui totalment descartable la presència de fenòmens quàntics.

IV.3.3.2. Mesura de la densitat d'estats a la banda prohibida

En totes les mesures de la densitat d'estats hi ha diverses consideracions a tenir presents que relativitzen el resultat.

La primera fa referència a la constant que apareix en l'expressió IV.18. Aquesta constant ha estat calculada per diferents autors i amb diferents aproximacions, donant resultats bastant diferents, cosa que fa que les quantitats donades per la densitat d'estats no siguin uns valors totalment fiables. Per altra banda, aquesta constant és vàlida per a un silici amorf hidrogenat que podríem qualificar d'estàndard, amb un contingut d'hidrogen al voltant del 10% i amb bones propietats optoelectròniques. Malgrat això, és el valor de la constant més utilitzat en la bibliografia, fins i tot per al càlcul de densitats d'estats en multicapes [Asano *et al.* 1988; Yatabe *et al.* 1989; Wang i Cheng 1989]. Tot i aquestes reserves respecte els valors de la densitat d'estats obtinguda, aquests resultats es podran comparar entre ells, donant almenys idees sobre les tendències d'evolució d'aquesta magnitud amb diversos paràmetres.

Una altra precaució farà referència a les mostres en que el gruix d'alguna de les capes elementals sigui prou elevat com per donar algun efecte d'interferència que pugui alterar el valor que es mesuraria de l'espectre experimental (vegeu figura IV.16). Això ha fet que alguns resultats de les mostres amb gruixos de les capes elementals comparables a les longituds d'ona emprades no hagin estat considerats.

Finalment cal esmentar que la determinació del front d'Urbach influeix de forma important en la densitat d'estats mesurada, ja que la integral de l'equació IV.18 es calcula amb l'espectre d'absorció en excés, és a dir restant de l'espectre experimental l'extrapolació cap a baixes energies del front d'Urbach. Per aquest motiu, totes les dificultats, ja esmentades, per calcular el front es traslladaran també a la determinació de la densitat d'estats.

Un cop establertes aquestes bases, caldrà determinar quines contribucions hi ha a la densitat d'estats en el gap. D'entrada, una contribució que evidentment tindrà el seu pes serà la deguda a les densitats d'estats localitzats en el gap pròpies de cadascun dels materials. Una segona contribució ha de ser la superficial, ja que en les superfícies, tant l'externa com la interna, la coordinació tetraèdrica difícilment es podrà mantenir, per la qual cosa sempre hi quedaran enllaços no saturats, o bé enllaços saturats per altres elements com l'oxigen, fet que donarà sempre una sèrie de defectes que tindran molt més pes respecte el volum com més primes siguin les mostres. Finalment, sembla raonable pensar que el fet de tenir diferents interfícies contribueixi a incrementar la densitat d'estats en una mostra, així, per exemple, en el cas de multicapes on la composició promig sigui idèntica, seria d'esperar que les

constituïdes per més bicapes presentessin una densitat d'estats total superior degut al major nombre d'interfícies.

Així doncs, els tipus de defectes que hom pot esperar en una multicapa són els que es detallen en la figura IV.22: Els relacionats amb les interfícies aire/capa i amb les interfícies capa/substrat, els de les interfícies entre els dos materials (no hi ha cap argument per pensar que no siguin simètriques), i els corresponents als defectes en el volum dels dos materials que formen l'estructura multicapa.

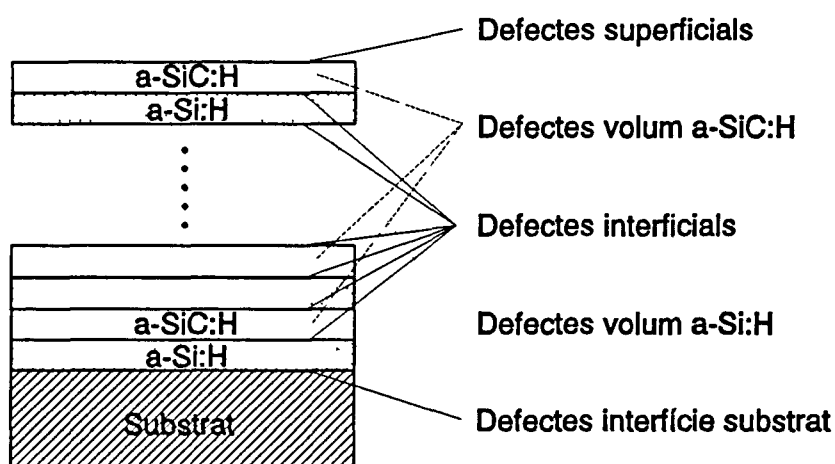


Figura IV.22. Esquema de la distribució de la densitat de defectes en una estructura multicapa.

Així doncs, tindrem que la densitat volúmica d'estats que mesurarem en una multicapa serà la suma d'una sèrie de contribucions:

$$N_s \cdot d = N_s^{Si} \cdot d_{Si} \cdot n + N_s^{SiC} \cdot d_{SiC} \cdot n + N_i \cdot (2n - 1) + N_i^{aire} + N_i^{substrat} \quad (IV.19)$$

on N_s és la densitat volúmica d'estats mesurada; N_s^{Si} i N_s^{SiC} són les densitats volúmiques dels dos materials; N_i , N_i^{aire} i $N_i^{substrat}$ són les densitats superficials d'estats de les interfícies entre materials, aire/capa i capa/substrat respectivament; d_{Si} , d_{SiC} i d són els gruixos de les capes elementals de cada material i el gruix total de la multicapa, i n és el nombre de bicapes.

El nostre objectiu final serà sempre el fer una estimació de les diferents contribucions a la densitat d'estats total, posant més atenció, en el cas de multicapes, a la densitat d'estats

per interfície N_i , per la qual cosa necessitarem prèviament el realitzar alguna avaluació de les altres densitats.

a) Obtenció de la densitat d'estats en la superfície i en volum

El primer pas per avaluar la densitat d'estats per interfície serà l'eliminació de la contribució del que anomenarem defectes superficials o estats superficials. Aquests defectes inclouen els que ocasionen les interfícies aire/capa i capa/substrat, i ambdues contribucions resulten inseparables. Aquest problema ve agreujat pel desconeixement del pes de cadascuna de les contribucions i com poden influir en elles factors com l'estat de neteja del substrat abans del dipòsit, la manipulació més o menys acurada de la mostra després del dipòsit, l'estat de la superfície de la mostra segons la temperatura a que es trobava quan s'ha tret del reactor, o altres factors menys controlables experimentalment com la influència de la rugositat de la mostra segons els paràmetres tecnològics sobre la densitat d'estats superficials, i com canvia aquesta rugositat segons el material es creixi de forma homogènia o en una estructura multicapa.

Tot això fa que sigui molt delicat el poder fer una avaluació d'aquesta densitat d'estats superficials. Malgrat tot s'ha intentat fer una mesura d'aquesta densitat a partir de mostres en volum, amb diferents gruixos.

En dipositar mostres en volum d'un sol material (per exemple, a-Si:H), el comportament que hom pot esperar per a la densitat d'estats mesurada és:

$$N_s \cdot d = N_s^{Si} \cdot d + N_i^{aire} + N_i^{substrat} \quad (IV.20)$$

D'aquesta expressió resulta evident que com més gruixuda sigui la mostra menys pes tindran aquests estats superficials en la mesura experimental de N_s . Dipositant dos gruixos diferents de material idèntic, hom pot obtenir dues mesures de N_s , lleugerament diferents, que permetran avaluar el valor de N_s^{Si} i de $N_i^{aire} + N_i^{substrat}$. Restarà sempre obert el problema de quin pes té cadascun dels dos termes superficials, tema important quan, en una multicapa, el material que està sobre el substrat i el que està en contacte amb l'aire poden ser diferents, o, fins i tot essent el mateix material, el material que hi ha a la superfície d'una capa en volum d'un cert gruix i el material que hi ha després de créixer un mateix gruix, però en una

estructura multicapa, pot presentar propietats diferents.

S'ha realitzat una estimació de la densitat d'estats superficials i en volum a partir de mesurar amb PDS l'espectre d'absorció de mostres de diferents gruixos dipositades en una mateixa descàrrega, aprofitant la presència en el nostre reactor d'un portasubstrats giratori. Aquest fet permet afinar una mica més en el càlcul de la densitat d'estats superficials, ja que, en principi, alguns dels factors menys controlables que la determinen, com són la temperatura a la que s'han tret les mostres del reactor o petites diferències en el procés de neteja dels substrats o diferències en l'estat de neteja de la cambra del reactor, queden eliminats.

Així, per exemple, per al material a-Si:H de la sèrie 4 i de la sèrie 1, s'ha obtingut per al material en volum una densitat d'estats de $1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i una densitat d'estats superficial de $7.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Per al a-Si_{1-x}C_x:H preparat en les mateixes condicions però amb una dilució 10/10 s'obté una densitat d'estats de $4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i una densitat d'estats superficial de $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, i per als materials de les sèries 2, 3 i 5.1 s'otenen uns valors de $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i $8.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ per al a-Si:H i $8.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i $2.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ per al a-Si_{1-x}C_x:H.

S'observa que en el cas de l'aliatge tant la densitat d'estats volúmica com la superficial són superiors. Això ja era previsible a partir dels resultats d'altres caracteritzacions com XPS o FTIR. Recordem que en el cas de XPS, ja es veia (vegeu apartat III.2.2.3) com en el cas de mostres amb un alt contingut de carboni sempre hi ha una fracció important d'oxigen tant en superfície com en volum, la qual cosa indica que les mostres seran molt poroses i, per tant, presentaran una elevada densitat d'estats.

Aquests resultats no són del tot fiables, ja que hi ha algunes de les hipòtesis per a la validesa de l'equació IV.17, que ens dóna l'espectre d'absorció a partir del senyal PDS, que es relaxen una mica. En particular, la que fa referència a l'absorció total de la llum per a alguna longitud d'ona pot no verificar-se en mostres massa primes o, tot i essent gruixudes, en les mostres de gap molt gran. Malgrat tot, ja ens donen una estimació de la densitat d'estats superficial bastant d'acord amb els altres reportats en la bibliografia [Asano *et al.* 1988].

Tenint present la poca fiabilitat de les mesures en les capes més primes, i considerant la incertesa que tindrem sempre en el determinar el pes de cadascun dels termes N_i^{aire} i $N_i^{substrat}$ i la possible variació del terme N_i^{aire} per a un mateix material segons hagi crescut en

capa homogènia o en multicapa, ja ens podem donar per satisfets amb obtenir un ordre de magnitud aproximat per a la contribució superficial. Així, hem optat per prendre un valor de l'ordre de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, que està comprés entre els valors obtinguts pel a-Si:H i pel a-Si_{1-x}C_x:H amb més carboni, i que és el mateix que l'obtingut per altres autors [Asano *et al.* 1988].

b) Obtenció de la densitat d'estats en les interfícies

La densitat d'estats en les interfícies ens pot donar una idea de la qualitat de les mateixes. En aquest sentit, la seva determinació és una de les utilitats de tipus bàsic de les estructures multicapa, puix l'existència d'un gran nombre d'elles pot fer detectable una magnitud que d'altra manera difícilment ho seria.

La determinació de la densitat d'estats interfacial sembla immediata a partir de l'equació IV.19. Fins i tot, per estalviar-se els problemes possibles que puguin derivar-se del càlcul acurat de la densitat d'estats volúmica en cadascun dels materials, hom pot emprar per realitzar el càlcul alguna de les sèries de composició constant, de manera que les contribucions a les densitats d'estats superficial i volúmica siguin constants per tota la sèrie i només ens resti per cada multicapa la contribució de les interfícies.

Així, en l'equació IV.19, fent la hipòtesi que les densitats d'estats superficials no canvien (això vol dir que els materials inicial i final són idèntics independentment del nombre de bicapes crescudes, i que els processos de neteja i manipulació de la mostra han estat també iguals per totes les mostres o, si més no, no han afectat als estats superficials), hi haurà una sèrie de termes que poden ser considerats com constants, i rescriure's com:

$$N_s = A + B \cdot n \tag{IV.21}$$

on

$$A \equiv \frac{N_s^{Si} \cdot d_{Si} \cdot n + N_s^{SiC} \cdot d_{SiC} \cdot n + N_i^{aire} + N_i^{substrat} - N_i}{d} \tag{IV.22}$$

$$B \equiv \frac{2N_i}{d} \tag{IV.23}$$

essent *A* i *B* aproximadament constants per tota la sèrie.

De la regressió lineal dels parells de punts experimentals corresponents a la mesura de la densitat d'estats en funció del nombre de bicapes, hom pot determinar la constant B , i d'ella el valor de la densitat d'estats per interfície N_i .

Malgrat tot, això no és gens evident i cal pesar prèviament cadascun dels termes que apareixen en l'expressió IV.19, per veure que l'error, sempre considerable, que podem tenir en la mesura de N_i , no ens emmascari les variacions degudes a les interfícies.

Hem vist que l'ordre de magnitud per a la densitat d'estats superficials pot estar al voltant de 2×10^{12} , mentre que les densitats d'estats volúmiques dels dos materials, per exemple en el cas dels materials de referència de les sèries 2, 3 i 5.1, són de l'ordre de 1.2×10^{16} per al a-Si:H i $8.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ respectivament. Si considerem, per exemple, la sèrie 5.1 com una bona candidata per treure la densitat d'estats per interfície amb aquests dos materials, veiem que dins de l'expressió IV.19 de totes les contribucions al producte $N_i \cdot d$, tindrem la volúmica deguda al a-Si:H que pot tenir un pes aproximat de $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (considerant un gruix total d'aquest material de $0.25 \mu\text{m}$), la volúmica deguda al a-Si_{1-x}C_x:H amb un pes de $2.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (amb un gruix total de $0.27 \mu\text{m}$). Podem considerar que la densitat d'estats interfacials podrà ser determinada amb una certa fiabilitat quan aquesta tingui un pes superior al 25% dels termes volúmics i superficials, ja que entre les diferents mostres d'una mateixa sèrie les variacions de les densitats volúmiques dels materials i les densitats superficials, tot i estar dipositades en condicions idèntiques, poden sofrir variacions importants per efectes com el diferent estat de neteja de la cambra, les possibles variacions en la manipulació dels substrats, i, fins i tot, la precisió amb que es determini el producte $N_i \cdot d$ per cada multicapa o la mateixa determinació dels gruixos relatius de les capes elementals. Tot això fa que el pes que ha de tenir la densitat d'estats per interfície perquè sigui detectable ha de ser de l'ordre de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, la qual cosa vol dir que, amb els valors típics reportants per a aquesta densitat d'estats (10^{10} - 10^{11} cm^{-2}), hem de tenir un gran nombre d'interfícies. En cas contrari, la densitat d'estats vindrà controlada majoritàriament pels defectes en el a-Si_{1-x}C_x:H o en la superfície.

Per a la mesura de la densitat d'estats en les interfícies amb l'expressió IV.21 s'han utilitzat les multicapes de la sèrie 4, que consisteix en 5 mostres amb 4, 8, 16, 32 i 64 bicapes amb un gruix total aproximadament igual, i mantenint aproximadament constant la relació de gruixos entre els dos materials. En aquesta sèrie la densitat volúmica d'estats en el gap ha de ser constant, ja que en totes les mostres existeix la mateixa contribució deguda

als materials en volum. Dels valors mesurats de N_s , hom pot obtenir un valor aproximat per a la densitat d'estats interfacial prescindint de les densitats de defectes volúmiques dels materials. A la figura IV.23 es presenten els valors de N_s per a les mostres d'aquesta sèrie.

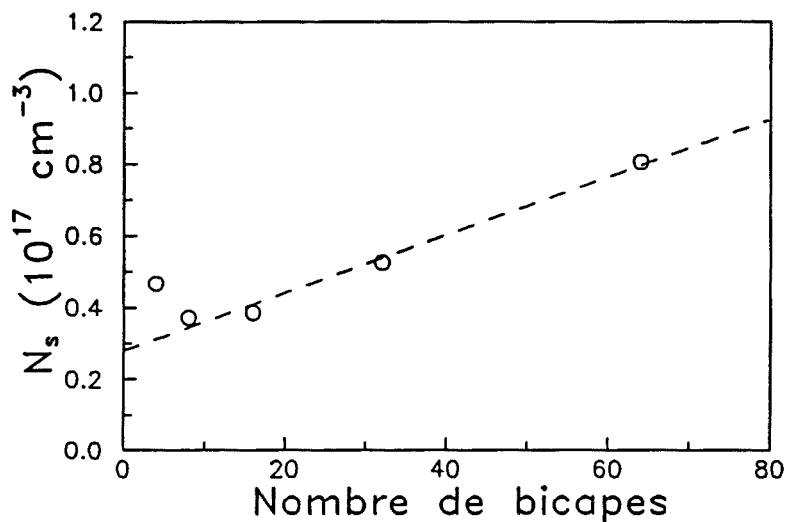


Figura IV.23. Densitat d'estats mesurada amb PDS en funció del nombre de bicapes per a les multicapes de la sèrie 4 (composició i relació entre gruixos aproximadament constant) i ajust per obtenir la densitat d'estats interfacial.

El valor que s'obté per a la densitat d'estats per interfície amb aquest tractament és de $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Aquest valor és igual o inferior a la majoria de valors reportats per a multicapes de a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H amb aliatges de composició similar ($5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [Bernhard *et al.* 1990], $3-5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [Asano *et al.* 1987, 1988], $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [Fiorini *et al.* 1989]), i inferior a la densitat d'estats per interfície reportada per a les multicapes de a-Si:H/a-SiN_x:H ($3-7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [Wang i Cheng 1989] i $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [Asano *et al.* 1987, 1988]).

Notem que en la regressió de la figura IV.23 no s'han considerat el punt corresponent a la mostra de 4 bicapes, cosa que per altra banda resulta justificable, vist el poc pes que han de tenir les interfícies en aquesta mostra. Cal tenir present, a més, com en multicapes amb gruixos de les capes elevats, pot haver-hi efectes d'interferències en les capes elementals que afectin de forma important la zona de baixa absorció, cosa que faria difícil mesurar correctament N_s .

A la vista d'aquest resultat i dels ordres de magnitud de les diferents contribucions a la densitat d'estats, veiem que cal que hi hagi més de 20 interfícies perquè la densitat interfacial tingui un cert pes front al terme superficial o el terme de volum de l'aliatge.

S'ha intentat mesurar també la densitat d'estats per interfície per a les multicapes de les sèries 2 i 3, utilitzant els valors de les densitats volúmiques dels materials de referència i l'expressió IV.19. En aquest cas, l'estimació s'ha obtingut de l'ajust del comportament experimental de N_s per a les multicapes d'aquestes dues sèries (vegeu figures IV.24 i IV.25).

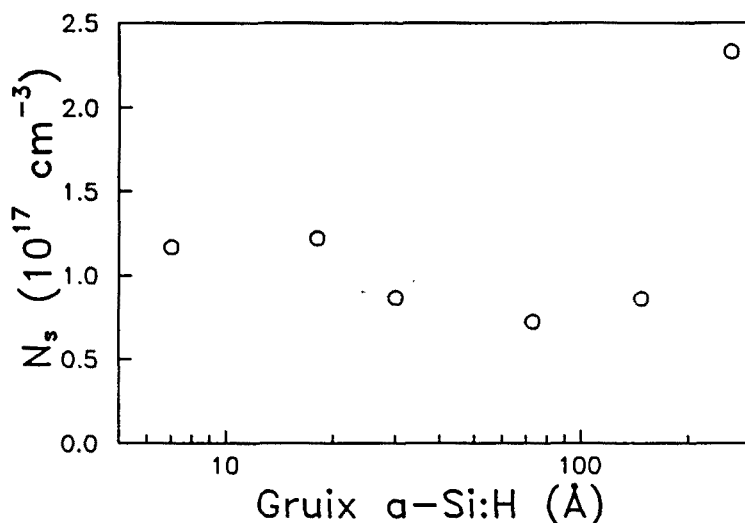


Figura IV.24. Densitat d'estats mesurada amb PDS en funció del gruix de la capa de $a\text{-Si:H}$ per a les multicapes de la sèrie 2 (composició variable i gruix de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ constant).

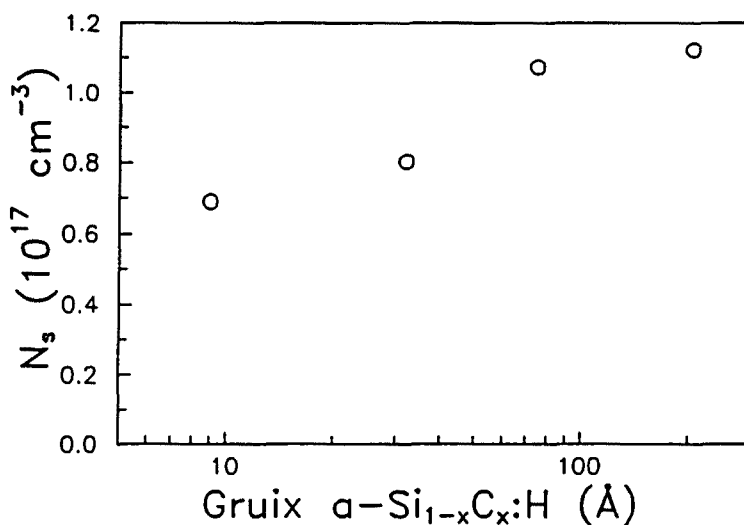


Figura IV.25. Densitat d'estats mesurada amb PDS en funció del gruix de la capa de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ per a les multicapes de la sèrie 3 (composició variable i gruix de $a\text{-Si:H}$ constant).

Vist el poc pes de la densitat d'estats volúmica en el $a\text{-Si:H}$, hem decidit donar com a bo el valor mesurat per al material en volum, assumint un valor de $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ per a

aquesta, i hem estudiat els valors que prenen tan la densitat d'estats superficial ($N_i^{substrat} + N_i^{aire}$) com la densitat d'estats volúmica en l'aliatge (N_s^{SiC}) en fer una escombrada pels valors raonables de la densitat d'estats interfacial (N_i). Hem definit una funció error com la suma de les diferències entre els valors experimentals i els teòrics que s'obtenen de l'expressió IV.19, i hem minimitzat aquesta funció amb el mètode Simplex per cada valor de la densitat d'estats interfacial, utilitzant com a paràmetres la densitat d'estats superficial i la volúmica de l'aliatge. En el cas de la sèrie 2, no s'ha considerat la mostra amb un gruix superior de a-Si:H, puix presentava indicis d'estar afectada per interferències múltiples en les capes elementals, la qual cosa podia induir errors importants en la mesura de N_i .

En les figures IV.26 i IV.27 es presenten els resultats d'aquest tractament per a les dues sèries. En totes dues s'han representat les densitats d'estats volúmiques dels dos materials (la del a-Si:H s'ha suposat constant en tots els casos), la superficial i la funció error en funció de la densitat d'estats interfacial suposada, recorrent aquesta un rang raonable, entre 5×10^8 i 1×10^{11} cm⁻².

En la figura IV.26 hom pot apreciar un comportament pràcticament constant, tant de la funció error com de la densitat d'estats superficial, fins arribar a valors per a la densitat d'estats interfacial de l'ordre de 1×10^{10} cm⁻², mentre que la densitat volúmica del a-Si_{1-x}C_x:H va variant monòtonament des d'un valor lleugerament superior al mesurat per a capes homogènies d'aquest material (8.5×10^{16} cm⁻³) fins a valors inferiors al del a-Si:H que ja no tenen cap sentit.

La constància de la densitat d'estats superficial en un valor de l'ordre de 1.4×10^{12} en el rang en què la funció error és petita, fa força fiable l'estimació d'aquest paràmetre, i el valor obtingut està comprès entre els valors determinats per a diferents aliatges de carboni.

El fet que la funció error no presenti cap variació fins arribar a pràcticament 2×10^{10} cm⁻², no ens permet determinar el valor de la densitat d'estats interfacial, però en tot cas ens dóna una cota superior per a aquesta densitat.

Finalment, els valors de la densitat volúmica de l'aliatge són prou raonables fins a una densitat d'estats interfacial de l'ordre de 5×10^9 cm⁻². Per valors superiors de la densitat d'estats interfacial, els valors que s'obtenen de l'ajust són ja molt inferiors als que hem obtingut de capes homogènies de l'aliatge i deixen de ser fiables.

En la figura IV.27 s'obté un comportament molt similar de la funció error, però en aquest cas les variacions en la densitat d'estats volúmica i superficial presenten variacions

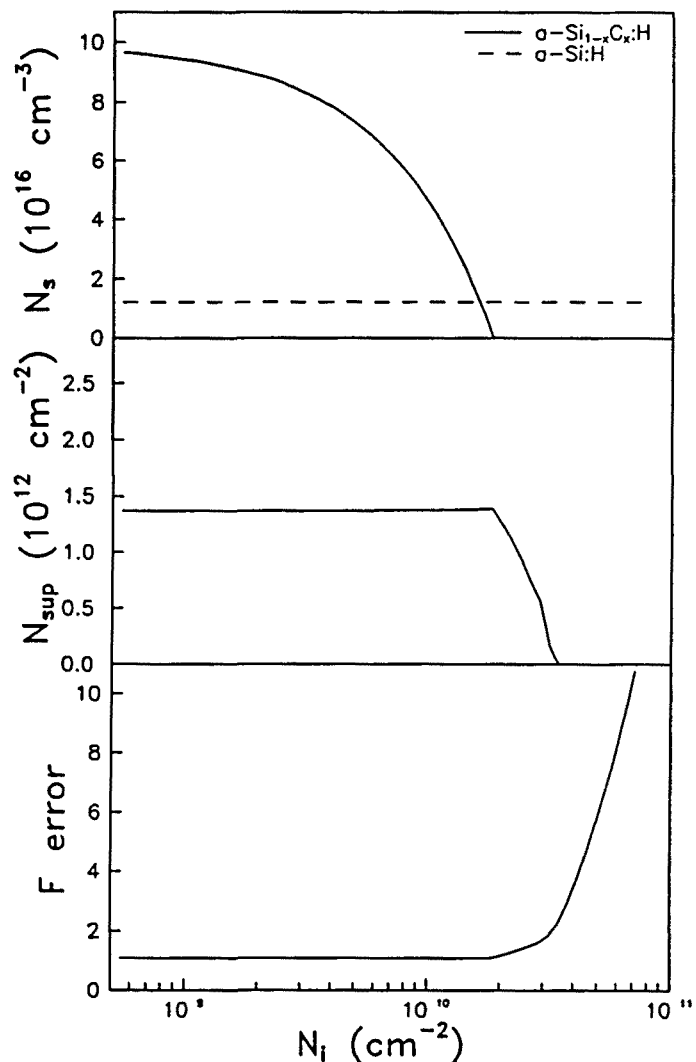


Figura IV.26. Densitats d'estats volúmiques, superficials i funció error obtingudes de l'ajust de les densitats mesurades per a la sèrie 2, en funció de la densitat d'estats interfacial suposada (vegeu text).

més importants. L'augment inicial de la densitat d'estats volúmica de l'aliatge seria fins i tot raonable, de no produir-se la disminució simultània de la densitat d'estats superficial fins a valors difícilment acceptables.

Pel comportament de la funció error i dels altres paràmetres podem estimar novament una cota superior per a la densitat d'estats interfacial de l'ordre de $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Sobre els valors de la densitat d'estats volúmica i superficial, els valors són compatibles amb els resultats de mesures de capes homogènies (vegeu apartat IV.3.3.2.a).

El fet que els comportaments obtinguts per a N_{sup} i per a N_s^{SC} de les dues sèries

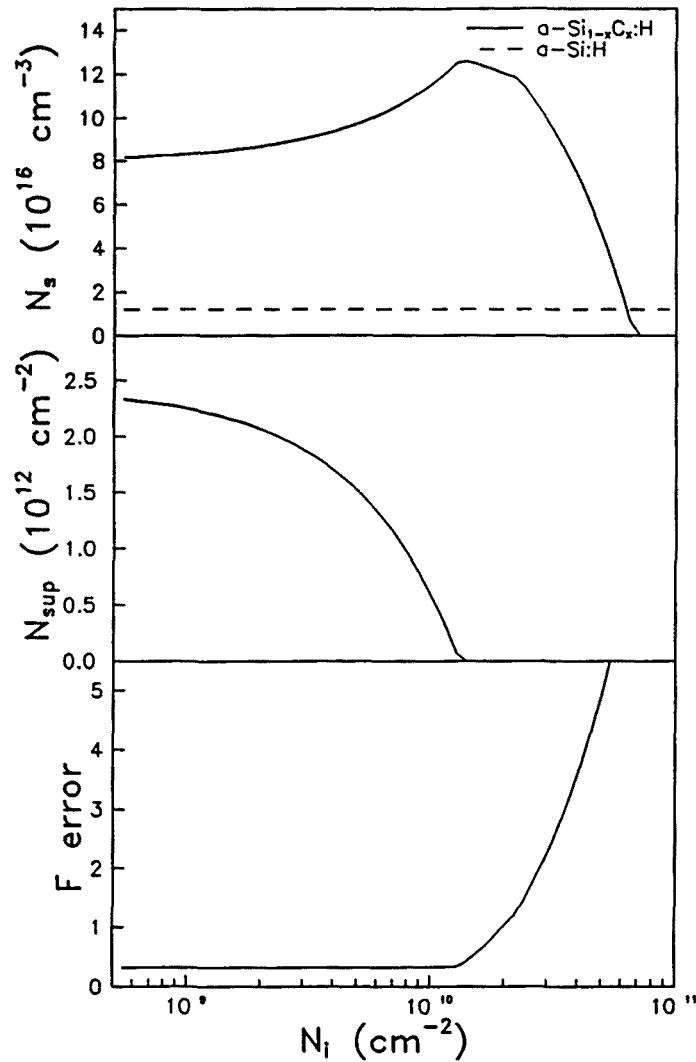


Figura IV.27. Densitats d'estats volúmiques, superficials i funció error obtingudes de l'ajust de les densitats mesurades per a la sèrie 3, en funció de la densitat d'estats interfacial suposada (vegeu text).

(figures IV.26 i IV.27) tinguin punts d'intersecció força propers (corresponents a valors de N_i de l'ordre de 5.7×10^9 i $2.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$) i que els valors en aquestes interseccions donin per a la densitat d'estats superficial un valor de $1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ i de $8.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ per a la densitat volúmica en l'aliatge (compresos en un rang raonable al voltant dels valors estimats en l'apartat IV.3.3.2.a), dóna força confiança en el mètode emprat per acotar la densitat d'estats interfacial, i en la reproduïbilitat de les característiques del material (ambdues sèries foren dipositades amb pràcticament un any de diferència).

Hi ha un fet que crida l'atenció i és que la densitat d'estats superficial en aquestes

dues sèries, tot i ser el darrer material el a-Si_{1-x}C_x:H en totes les multicapes, és inferior a la d'una capa homogènia del mateix material. Caldria veure quin és el pes relatiu de les components superficials (la corresponent a la interfície capa/aire i la component deguda a la interfície capa/substrat), però si consideressim que el major pes és degut a la interfície capa/aire, podríem afirmar que l'estructura multicapa redueix la rugositat superficial de l'aliatge i, per tant, la densitat d'estats superficial.

Aquesta possibilitat, tot i no ser demostrable de forma segura, seria raonable pensant en l'estructura de l'aliatge com fortament condicionada per la del a-Si:H en estar en una estructura multicapa, fent que la porositat de l'aliatge en créixer en capes molt primes fos inferior a l'habitual, i augmentés en fer-se més gran el gruix de les seves capes elementals. Aquest fet podria explicar el comportament curiós de les mostres amb menys bicapes de les sèries de composició constant 4 (vegeu figura IV.23) i 5 (vegeu figura IV.28), que presenten un augment de la densitat d'estats en fer petit el nombre de bicapes.

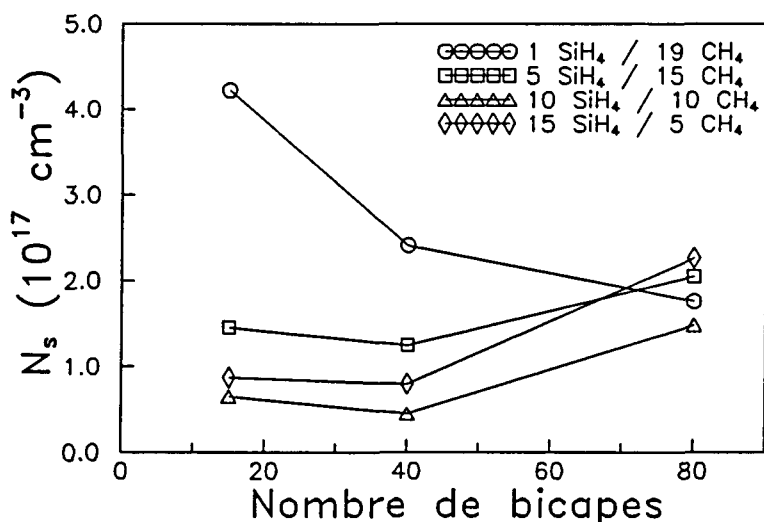


Figura IV.28. Densitat d'estats mesurada amb PDS en funció del nombre de bicapes per a les multicapes de la sèrie 5 (quatre sub-sèries amb geometries similars i composicions constants per a cada sub-sèrie).

En la figura IV.28 s'aprecia com en la sèrie 5.1, amb més carboni, en lloc de disminuir la densitat d'estats en reduir el nombre de bicapes, aquesta augmenta. En canvi, per les altres sub-sèries (5.2, 5.3 i 5.4) s'observa sempre una tendència a disminuir la densitat d'estats en passar de 80 a 40 bicapes, però posteriorment augmenta en passar a 15 bicapes. Això podria ser un indicatiu de variacions en la densitat d'estats superficials en les multicapes

amb gruixos més elevats de la capa de $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$. Per aquest motiu no s'ha considerat oportú l'ús d'aquesta sèrie per determinar la densitat d'estats interfacial amb el mètode emprat per l'altra sèrie de composició constant, ja que, en disposar de només dos punts per cada sèrie, l'error que s'obtidria seria molt elevat.

Com a conclusió podem dir que la densitat d'estats interfacial és molt petita (amb una cota superior de l'ordre de 10^{10} cm^{-2}), i que té un pes molt inferior al de la densitat superficial i al de la densitat volúmica de l'aliatge. La qualitat de les interfícies fa que la densitat d'estats superficial resulti molt important com a paràmetre a minimitzar, la qual cosa implica el tractar amb molta cura les mostres tant durant el procés de neteja dels substrats com en la manipulació posterior de les mostres ja dipositades. Creiem que no és gens evident la mesura de la densitat d'estats interfacial amb la tècnica de PDS, i que, en tot cas, l'únic que es pot fer és acotar-la superiorment.

Per poder afinar molt més en la mesura de les densitats d'estats interfacials amb la tècnica de PDS caldria dipositar multicapes amb moltes més bicapes (de l'ordre de $10^2\text{-}10^3$) per tal d'incrementar la contribució relativa de les interfícies, amb gruixos totals molt més elevats (de l'ordre de $2\text{-}3 \mu\text{m}$) per minimitzar el pes dels estats de superfície i evitar problemes en el càlcul dels espectres a partir dels senyals PDS, i amb un aliatge amb una densitat d'estats inferior, o com a mínim amb un gruix total molt més petit que el de $a\text{-Si:H}$, per disminuir també el pes de la densitat d'estats de l'aliatge. L'aconseguir un aliatge amb menys defectes no és gens fàcil si hom vol mantenir un gap elevat, i possiblement caldria canviar considerablement les condicions de dipòsit entre un material i l'altre. Això suposaria molta més dificultat tecnològica a l'hora de dipositar les multicapes, ja que l'estabilització de les condicions del plasma seria molt més lenta, i afegit a la necessitat d'obtenir gruixos més elevats faria que el procés de dipòsit (amb les velocitats de creixement utilitzades) durés un temps excessiu.

IV.3.4. Discussió de les mesures de PDS a partir de simulacions

Cal fer esment que degut a la zona de l'espectre electromagnètic en que ens movem amb aquesta tècnica (400-2320 nm), per a les mostres que presenten un gap molt elevat, com és el cas del $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ amb un gran contingut de C, o les multicapes en que el $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ és el material predominant, algunes de les hipòtesis per a la validesa de IV.17 es relaxaran. En particular, la que fa referència a que la mostra sigui totalment absorbent, per la qual cosa l'espectre $\alpha(E)$ que s'obtindrà experimentalment presentarà diferències importants respecte del real, sobretot en la zona de fortes absorcions.

Per il·lustrar aquest efecte, hem calculat les absorptions teòriques per a una sèrie de mostres d'iguals característiques per a l'espectre d'absorció i diferents gruixos. Prenent aquestes absorptions teòriques, que vindran ja afectades per les interferències múltiples, com a resultats experimentals, hem calculat els espectres $\alpha(E)$ seguint el mateix procediment que hem utilitzat normalment, basant-nos en l'expressió IV.17 i considerant que la font emet per igual en totes les longituds d'ona, cosa que implica substituir a l'expressió IV.17 el terme $S(E)/S_{sat}$ per l'absorbtència. L'espectre $\alpha(E)$ teòric i els $\alpha(E)$ que hem obtingut amb aquest formalisme per als diferents gruixos, es troben a la figura IV.29.

Pot observar-se com, malgrat la incorrecció del mètode (segons alguns autors [Amer i Jackson 1984] està al voltant del 20%), el resultat que obtenim és prou bo en la zona del front d'Urbach, però presenta grans inconvenients en la zona de molt forta absorció.

En el cas de capes excessivament primes, pot veure's com tot l'espectre resta desplaçat, puix no s'ha arribat a saturar el senyal PDS i per tant el valor de S_{sat} és més petit del que seria d'esperar, fent que l'absorció sigui més gran.

L'obtenció de la densitat d'estats i dels paràmetres que determinen el front segons el mètode descrit prèviament, seran prou fiables quan la tria de la zona de l'espectre $\alpha(E)$ per al càlcul del front promitgi de forma adient les interferències múltiples. Això resultarà sempre més fàcil com més gruixudes siguin les mostres, puix més gran serà el nombre d'interferències. El problema de les interferències múltiples per mostres de gruixos petits es farà més palès a l'hora de calcular la densitat d'estats. Pot passar que, per gruixos petits, tinguem un sol màxim o un sol mínim d'interferència, i que aquest coincideixi amb la zona de feble absorció, la qual cosa pot fer variar en ordres de magnitud la densitat d'estats mesurada (vegeu per exemple la mostra de 300 nm de la figura IV.29).

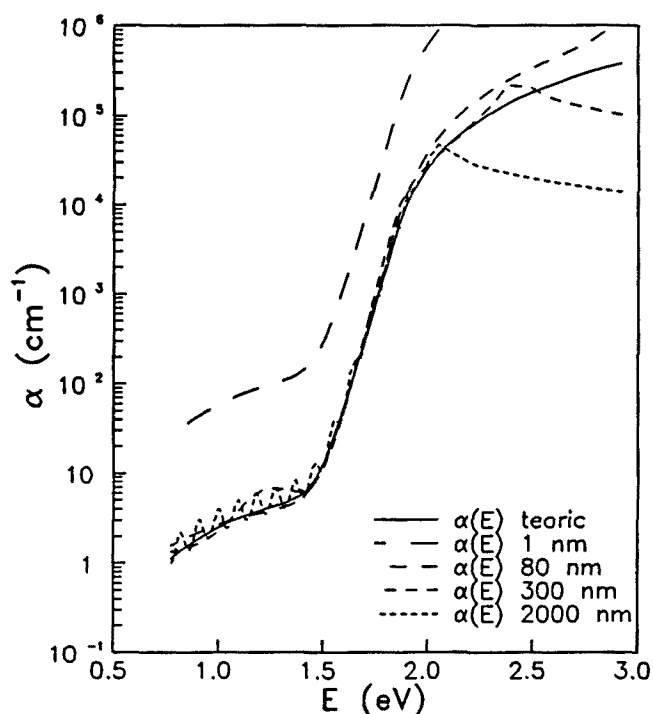


Figura IV.29. Espectre teòric de $\alpha(E)$ i espectres obtinguts segons el tractament de l'expressió IV.17 per quatre gruixos diferents.

Com ja s'ha fet esment en parlar de l'espectroscòpia de transmissió òptica, les longituds d'ona del rang visible-infraroig proper no són sensibles als gruixos més usuals de les capes elementals d'una multicapa, veient tota la multicapa com un medi efectiu amb uns determinats paràmetres òptics. Això deixarà de ser cert quan alguna de les capes elementals presenti un gruix comparable al de les longituds d'ona implicades, per la qual cosa caldrà anar amb molta precaució en interpretar les mesures òptiques d'aquestes multicapes, puix cadascuna de les capes elementals pot provocar reflexions múltiples, obtenint per alguna longitud d'ona algunes interferències reforçades com passa en la reflectometria de raigs X.

En el nostre cas, aquest fet pot ser crític en una de les mostres de la sèrie 4, concretament la formada per 4 bicapes amb gruixos de 890 Å i 790 Å per al a-Si:H i a-Si_{1-x}C_x:H respectivament. A la figura IV.30 s'han simulat els espectres d'aquestes multicapes i hom pot observar en la mostra de 4 bicapes com apareix un pic en la zona de baixa absorció que pot induir a errors importants en la determinació de la densitat d'estats.

En la simulació no s'ha considerat cap tipus d'absorció addicional deguda a la densitat d'estats interfacial ni a la densitat d'estats superficial, motiu pel qual tots els espectres haurien de ser molt similars en tractar-se d'una sèrie de composició constant.

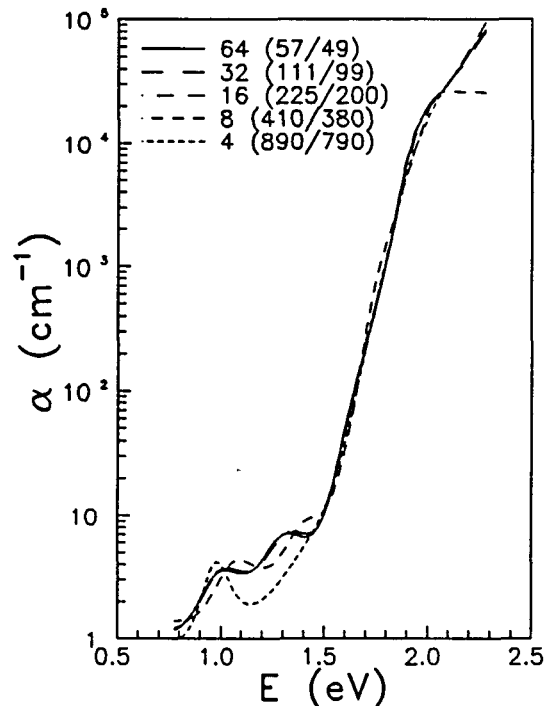


Figura IV.30. Espectres d'absorció simulats per a les multicapes de la sèrie 4. S'indiquen el nombre de bicapes i , entre parèntesi, els gruixos en Å de les capes elementals de a-Si:H i a-Si_{1-x}C_x:H respectivament.

En les simulacions dels espectres de PDS de les multicapes, poden observar-se diferents característiques que caldrà considerar a l'hora d'analitzar els resultats experimentals d'aquesta tècnica. Per una banda, cal anar amb cura amb les interferències múltiples que es produeixen tant en les interfícies aire/multicapa i multicapa/substrat com amb les interferències que es puguin produir en les interfícies pròpies de la multicapa, quan els gruixos i les longituds d'ona ho permetin.

Aquestes interferències poden afectar de forma significativa a l'espectre sencer modificant el senyal de saturació, al valor de l'amplada del front E_0 dificultant la seva determinació, o al valor de la densitat d'estats determinada pel mètode habitual quan hi hagi només un màxim o un mínim d'interferència en la zona de dèbil absorció.

Un altre dels trets més clars que s'observa en els espectres experimentals és el corriment del front d'Urbach cap a energies més elevades en incrementar el contingut de carboni promig. Aquest fet resulta molt evident en la sèrie 2, i una mica més subtil en la sèrie 3. Tanmateix, s'aprecia un eixamplament important del front en la sèrie 2 en reduir el gruix de les capes elementals de a-Si:H.

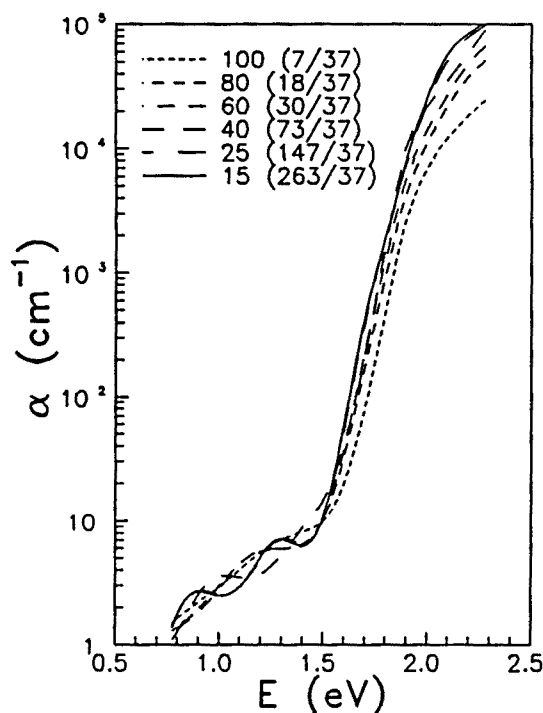


Figura IV.31. Espectres d'absorció simulats per a les multicapes de la sèrie 2. S'indiquen el nombre de bicapes i , entre parèntesi, els gruixos en Å de les capes elementals de a-Si:H i a-Si_{1-x}C_x:H respectivament.

En la figura IV.31 es presenten els espectres simulats per a aquesta sèrie. En la simulació pot observar-se com hi ha un cert corriment del front, encara que molt inferior al detectat en els espectres experimentals. Aquest corriment és només fruit de considerar una teoria de medi efectiu que tingui en compte l'absorció del material de gap gran. El fet que el corriment sigui molt més elevat en els espectres experimentals ja indica que, molt possiblement, ha d'haver-hi altres mecanismes presents, fora dels derivats d'una teoria de medi efectiu que consideri l'absorció en els dos materials. Entre els mecanismes possibles existeix el més típicament reportat de tipus quàntic, encara que no necessàriament ha de produir-se, existint altres explicacions possibles. Una d'aquestes explicacions seria la variació de les tensions en la capa de a-Si:H segons el seu gruix, cosa que podria produir una variació del gap del a-Si:H quan aquest es troba en forma de capa molt prima (algunes desenes d'Å) [Wanlu i Kejun 1989]. L'altra possible explicació seria l'aparició d'un efecte d'aliatge en les interfícies degut a la no abruptesa de les interfícies o a la difusió de carboni o d'hidrogen de les capes de a-Si_{1-x}C_x:H cap a les de a-Si:H, fent que augmentés el gap d'una zona de la capa de a-Si:H i reduint el gruix efectiu de a-Si:H amb propietats idèntiques a les del material en

capa homogènia. En el cas de la difusió d'hidrogen, aquesta estaria d'acord amb alguns autors que han reportat l'increment de la concentració d'aquest element en les interfícies, i és quelcom ben acceptat que el gap del a-Si:H creix amb el contingut d'hidrogen.

Un altre tret que pot observar-se en la figura IV.31 és l'aparició d'uns màxims d'interferència més pronunciats en la mostra de 15 bicapes, fet que ja s'intuïa en els espectres experimentals d'aquesta sèrie. Això justifica el que no s'hagi considerat aquesta mostra per als càlculs referents a la densitat d'estats.

Un dels trets dels espectres experimentals que no es reproduïx en els espectres simulats és la variació del front d'Urbach. Com ja s'ha fet esment anteriorment, en tots dos casos sempre hi haurà certa dificultat en la determinació del front de forma acurada, degut a la presència d'interferències que compliquen la determinació del tram recte en la gràfica logarítmica de l'absorció. De tota manera, i independentment de la exactitud amb que es determini el front, en els espectres experimentals s'observa sempre un increment de l'amplada del front (un valor més gran d' E_0) superior al que s'observa en els espectres simulats. Això comporta la presència d'algun mecanisme no considerat en les simulacions que fa incrementar aquesta amplada.

Com ja s'ha fet esment, la amplada del front d'Urbach se sol prendre com una mesura del grau de desordre de la mostra. El valor d' E_0 dóna idea del rang energètic en el que estan distribuïts els estats localitzats de la cua de la banda de valència [Durny *et al.* 1987]. Per això, el que sembla deduir-se d'aquest augment de l'amplada del front en els espectres experimentals respecte dels simulats, és que l'augment del nombre d'interfícies en una multicapa provoca un increment del desordre. Això podria considerar-se com anàleg al que es produeix en les superxarxes cristal·lines on la dificultat d'adaptació dels paràmetres de xarxa dels dos materials produeix defectes i dislocacions en les interfícies. En el cas dels amorfs aquestes dislocacions no es produiran, però podrà existir una major dificultat en mantenir la coordinació tetraèdrica en les interfícies i produir-se una desviació important en els valors dels angles que formen els diferents enllaços, contribuint així a un increment de l'amplada del front, o, el que és el mateix, a un augment dels estats de la cua de la banda respecte del que seria d'esperar en un material homogeni de característiques similars.

A la vista de tots els resultats de les caracteritzacions òptiques no podem afirmar ni negar amb seguretat la presència d'efectes quàntics en les nostres multicapes. Tot i que el comportament observat és idèntic al reportat per molts autors, que l'han justificat en termes

d'efectes quàntics, creiem que les simulacions dels espectres òptics, tant d'OTS com de PDS, mostren com hi ha una part important de la variació del gap efectiu atribuïble només a les variacions en els gruixos totals de a-Si:H o de a-Si_{1-x}C_x:H en la multicapa.

S'ha vist com les variacions en el gap observades experimentalment són superiors a les que s'obtenen amb la simulació dels espectres, però de tota manera hi ha altres efectes, fora dels quàntics, que podrien produir un comportament similar.

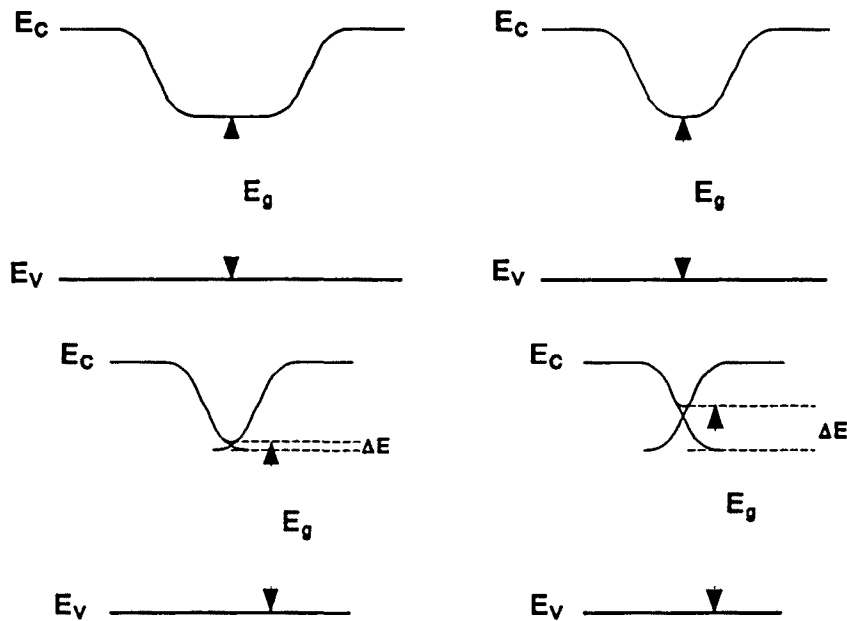


Figura IV.32. Representació esquemàtica d'una possible explicació per a l'augment de gap experimental en les multicapes en reduir el gruix del pou.

Així, a partir dels resultats sobre interfícies presentats en el capítol III, veiem que aquestes no són perfectament abruptes, com s'ha considerat en la simulació, sinó que hi ha una zona de barreja, atribuïble a rugositat interfacial o bé a un perfil suau en el contingut de carboni que pot fer que les estructures de bandes no presentin una transició abrupta del gap d'un material al de l'altre, sinó que hi hagi una gradació de gaps entre el del a-Si:H i el del a-Si_{1-x}C_x:H. Aquest fet, esquematitzat en la figura IV.32, podria produir un increment del gap efectiu en el a-Si:H, que es manifestaria principalment en les sèries de composició variable amb el gruix de a-Si_{1-x}C_x:H fixat (en el nostre cas, la sèrie 2). Aquest efecte d'aliatge en les interfícies, produiria un increment en el gap efectiu, addicional a l'efecte de reducció del gruix total de a-Si:H en la multicapa observat en les simulacions.

Creiem que no es pot afirmar de forma categòrica que no hi ha efectes quàntics en

les multicapes basades en semiconductors amorfs, però possiblement aquests efectes han estat sobrevalorats excessivament en la majoria de publicacions sobre el tema. En tot cas, si hi ha efectes d'aquest estil, aquests estaran superposats a molts altres efectes, també importants, i que cal considerar en la seva justa mesura.

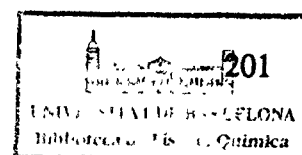
Pel que fa als resultats sobre l'amplada del front d'Urbach (E_0), les variacions que es produeixen en els espectres experimentals de PDS són, fins a cert punt, conseqüència de les diferències entre els fronts dels dos materials, que es manifestaran bàsicament en els casos en què canviï la composició d'una sèrie de multicapes. Així, considerant les dificultats en la determinació del front d'una forma acurada, les variacions més clares d'aquest es produeixen en la sèrie 2. S'observa, tant en els espectres experimentals com en els simulats, que la tendència a augmentar el valor d' E_0 en disminuir els gruixos de a-Si:H es manté, encara que és molt més acusada en els experimentals.

Una possible explicació a aquest fet podria ser novament la variació gradual del gap en passar d'un material a l'altre, amb l'efecte d'aliatge en les interfícies que això comporta. El fet de tenir en les interfícies un aliatge de composició intermitja podria traduir-se en un increment substancial del desordre en aquesta zona respecte del que seria d'esperar en el cas de tenir una transició abrupta. Aquest desordre addicional podria ser el causant de l'augment d' E_0 que hom observa experimentalment, tant en la sèrie 2 com en la sèrie 5, en augmentar el nombre de bicapes.

Finalment, pel que fa a la densitat d'estats interfacial, s'ha vist que aquesta és molt baixa a partir de l'estimació d'una cota superior per a aquesta. El pes que presenta aquesta densitat d'estats és molt inferior al dels estats superficials i, fins i tot, al del mateix aliatge, motiu pel qual resulta força difícil el poder realitzar alguna estimació de la densitat d'estats interfacial, i caldria un nombre elevadíssim d'interfícies per tal que la contribució dels estats interfacial fos comparable a la superficial o a la volúmica de l'aliatge. Per aquest motiu ens hem conformat en acotar superiorment aquesta densitat.

IV.4. REFERÈNCIES

- B. Abeles i T. Tiedje. *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 2003.
- N.M. Amer i W.B. Jackson. A: "Hydrogenated Amorphous Silicon". Ed. J. I. Pankove. Part B. (Academic Press, Orlando 1984), p. 83.
- A. Asano, T. Ichimura, M. Ohsawa, H. Sakai i Y. Uchida. *J. Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 971.
- A. Asano, T. Ichimura, Y. Uchida i H. Sakai. *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 2346.
- J.M. Asensi. Treball d'investigació. Universitat de Barcelona (1989).
- M. Beaudoin, C.J. Arsenault i M. Meunier. *J. Non-Cryst. Solids* **137&138** (1991) 1099.
- N. Bernhard i G.H. Bauer. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* (1992)
- N. Bernhard, H. Dittrich i G.H. Bauer. *J. Non-Cryst. Solids* **137&138** (1991) 1103.
- N. Bernhard, M. Kirsch, R. Eigenschenk, M. Bollu, C. Wetzell, F. Müller i R. Schwarz. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **192** (1990) 237.
- R.W. Collins i C.Y. Huang. *Phys. Rev. B* **34** (1986) 2910.
- E.A. Davis i N.F. Mott. *Phil. Mag.* **22** (1970) 903.
- J.C. Delgado, J. Andreu, G. Sardin, J. Esteve i J.L. Morenza. *Appl. Phys. A* **46** (1988) 207.
- J.C. Delgado. Tesi doctoral. Universitat de Barcelona (1989).
- R. Durny, S. Ducharme, J. Viner, P.C. Taylor i D. Haneman. *J. Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 927.
- P. Fiorini, M. De Seta i F. Evangelisti. *J. Non-Cryst. Solids* **114** (1989) 732.
- E.C. Freeman i W. Paul. *Phys. Rev. B* **18** (1978) 4288.
- E.C. Freeman i W. Paul. *Phys. Rev. B* **20** (1979) 716.
- K. Hattori, T. Mori, H. Okamoto i Y. Hamakawa. *Appl. Phys. Lett.* **60** (1988) 825.
- W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara i D. Fournier. *Appl. Opt.* **20** (1981) 1333.
- J. Kakalios, H. Fritzsche, N. Ibaraki i S.R. Ovshinsky. *J. Non-Cryst. Solids* **66** (1984) 339.
- H. Munekata, M. Mizuta i H. Kukimoto. *J. Non-Cryst. Solids* **59&60** (1983) 1167.
- J. Serra. Tesi Doctoral. Universitat de Barcelona (1991).
- J. Tauc. *Mat. Res. Bull.* **5** (1970) 721.



- T. Tiedje, B. Abeles, P.D. Persans, B.G. Brooks i G.D. Cody. *J. Non-Cryst. Solids* **66** (1984) 345.
- R. Tsu. *J. Non-Cryst. Solids* **114** (1989) 708.
- H. Ugur, R. Johanson i H. Fritzsche. A: "Tetrahedrally-bonded amorphous semiconductors", Ed. D. Adler i H. Fritzsche (Plenum, New York 1985), p. 425.
- S. Wang i R. Cheng. *J. Non-Cryst. Solids* **114** (1989) 702.
- W. Wanlu i L. Kejun. *Solid State Comm.* **72** (1989) 855.
- K. Yatabe, H. Ohta, M. Yamaguchi i K. Morigaki. *Phil. Mag. B* **60** (1989) 73.
- F. Yonezawa i F. Sato. *Phil. Mag. B* **60** (1989) 109.

Capítol V:
PROPIETATS ELÈCTRIQUES DE LES MULTICAPES

V.1. INTRODUCCIÓ

Un dels temes de més interès en el camp de les multicapes basades en el a-Si:H i els seus aliatges és el de les seves propietats elèctriques. Des dels inicis de la recerca en aquest camp ja es va proposar que algunes de les propietats elèctriques observades en superxarxes cristal·lines, que només depenien de l'ordre a llarg abast, haurien de produir-se també en les multicapes de semiconductors amorfs [Abeles i Tiedje 1983].

De fet, el comportament elèctric de les multicapes, presenta variacions importants respecte el del a-Si:H o els seus aliatges, encara que alguns trets importants com el comportament activat de la conducció en fosc es mantenen.

El comportament de la conductivitat en fosc amb la temperatura, és bàsicament el mateix que el típic dels semiconductors amorfs, distingint-ne les mateixes zones, parlant del règim d'alta temperatura per a temperatures superiors als 400 K, d'un règim intermedi entre els 400 K i temperatura ambient, i del rang per a temperatures per sota de l'ambient. A cada rang de temperatura li correspon un mecanisme de conducció diferent:

- Alta temperatura: Conducció en estats estesos (activat tèrmicament)

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

- Temperatura mitjana: Conducció en estats localitzats en la cua de la banda de conducció (activat tèrmicament amb una energia d'activació més petita: pendent menys abrupte en la representació d'Arrhenius: $\log \sigma$ vs. $1000/T$).

- Baixa temperatura: Conducció per salts (*hopping*) de rang variable entre estats localitzats molt propers al nivell de Fermi (lleï T^{-6}).

Cal esmentar que, anteriorment a l'obtenció de les primeres multicapes, alguns autors predeïen per a la conducció bidimensional en materials amorfs la desaparició dels estats estesos i un comportament de la conductivitat per *hopping* amb una lleï del tipus T^{-6} [Knotek *et al.* 1973]. Val a dir que en el rang habitual de mesura ($T \leq 400$ K) es fa molt difícil distingir entre la lleï T^{-6} i el comportament activat. Tot i així, hi ha un acord unànim entre tots els autors sobre l'activació tèrmica de la conductivitat.

En un dels treballs inicials [Ibaraki i Fritzsche 1984] molts dels gràfics d'Arrhenius presenten un petit colze corresponent a un canvi en l'energia d'activació segons es mesuri

a alta o baixa temperatura. El límit entre aquests dos comportaments s'associa a la temperatura d'equilibració de defectes [Street *et al.* 1986], i no sembla tenir res a veure amb el fet que els materials estiguin en estructura multicapa.

Les diferències principals de la conducció longitudinal respecte el a-Si:H fan referència a canvis en l'energia d'activació i el prefactor de la conductivitat (repercutint això en els valors de la conductivitat a temperatura ambient) a variacions importants de la fotoconductivitat, i a l'aparició de nous efectes com la fotoconductivitat persistent (PPC) [Kakalios i Fritzsche 1984].

L'origen d'aquestes diferències ha d'estar relacionat, lògicament, o bé amb la presència de nombroses interfícies en una multicapa, o bé amb el fet que la conducció es produeix, en el cas de multicapes en les que un dels materials és pràcticament aïllant, a través de capes molt primes (d'algunes desenes d'Å), amb les implicacions que això pot suposar.

La presència de les interfícies implica, per una banda, l'existència d'heterounions entre materials amb estructures de banda diferents, amb el que això pot suposar en quant a transferències de càrrega d'un material a l'altre. Per altra banda, les interfícies entre dos materials amb estructures diferents, produiran normalment una densitat d'estats en el gap que haurà de repercutir per força en les propietats elèctriques de la multicapa.

El fet que les capes fossin molt primes, a més dels efectes anteriors, podria produir comportaments anàlegs als detectats en superxarxes cristal·lines. Potser l'entusiasme inicial en aquest tema i l'interès que significaria la presència d'efectes quàntics en aquest tipus d'estructures van fer sobrevalorar aquesta possibilitat en les multicapes de semiconductors amorfs. Així, en la pràctica totalitat de les primeres publicacions sobre multicapes de semiconductors amorfs es justificaven molts dels comportaments de les propietats òptiques i elèctriques en base a efectes de tipus quàntic.

Alguns dels fets que han estat presentats repetidament com evidència de la presència d'efectes quàntics han estat l'augment de l'energia d'activació en la conductivitat longitudinal (paral·lela a l'estructura de la multicapa), i la presència de conducció ressonant per efecte túnel en la direcció transversal (perpendicular a l'estructura de la multicapa).

Darrerament, s'han començat a posar en dubte moltes de les interpretacions d'aquests fets en termes d'efectes quàntics, presentant-ne altres de plausibles que no recorren a aquest tipus d'efectes, i que, malgrat no descartar per complet la possibilitat de la seva existència,

com a mínim evidencien que fins al moment n'hi ha hagut una sobrevaloració.

Un dels primers aspectes que crida l'atenció en el comportament elèctric de les multicapes de semiconductors amorfs modulades en composició és l'increment de l'energia d'activació de la conductivitat en fosc en la direcció longitudinal.

Aquest fet ha estat atribuït en nombrosos casos a les diferències entre les estructures de bandes dels dos materials implicats en la multicapa. El fet de tenir dos materials de gaps diferents provocarà una estructura de bandes periòdica en l'espai real amb pous (capes elementals del material amb gap petit) i barreres (capes elementals del material amb gap gran) tant per a la banda de conducció com per a la de valència. Aquesta estructura de bandes periòdica, sempre que els gruixos del material que actua com a pou ho permeti, podria comportar-se com una sèrie de pous quàntics que confinarien els portadors al seu interior, fent aparèixer una sèrie de nivells discrets d'energia en el material que actua com a pou.

L'aparició d'aquests nivells discrets explicaria tant el corriment del gap òptic cap a energies més grans (discutit en el capítol IV) com l'increment de l'energia d'activació que es produeix en les multicapes amb gruixos del pou més petits. Aquesta energia d'activació (E_{act}) ens dona el salt en energia des del nivell de Fermi (E_F) fins al nivell energètic inferior de la banda de conducció. L'aparició de nivells discrets d'energia en la banda de conducció del material pou (normalment a-Si:H) provocaria un increment de l'energia d'activació donat per la diferència en energies entre el primer nivell discret i el fons de la banda de conducció (vegeu figura V.1). Aquest increment ha estat calculat per molts autors amb un model tant senzill com el de Kronnig-Penney, obtenint un acord força bo amb els resultats experimentals. Cal tenir present, però, que l'ajust amb el comportament experimental s'aconsegueix amb l'ús de valors per a les masses efectives dels portadors sense cap tipus de justificació clara.

Malgrat tot, existeixen altres possibles explicacions per a l'augment de l'energia d'activació en multicapes, sense necessitat de recórrer a efectes de tipus quàntic. Així, la transferència de càrrega d'un material a l'altre pot provocar un desplaçament del nivell de Fermi, fent que el salt energètic entre el nivell de Fermi de l'estructura i el fons de la banda de conducció sigui diferent al del material en capa homogènia. En el cas de la figura V.1, s'observa com una transferència de càrrega motivada per diferències en els nivells de Fermi inicials dels materials, podria provocar una curvatura de les bandes que produiria un

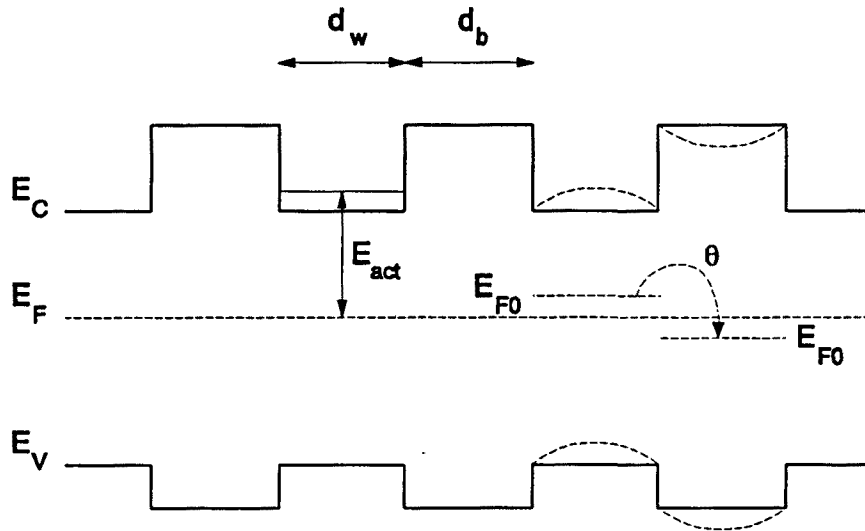


Figura V.1. Repercussions en l'energia d'activació de possibles efectes quàntics i de la variació del nivell de Fermi ocasionada per transferència de càrrega entre els materials (vegeu text).

increment de l'energia d'activació de la multicapa [Chen 1985; Bernhard i Bauer 1992].

L'increment de l'energia d'activació, com a conseqüència d'efectes quàntics, ha estat considerat el culpable en molts casos de la reducció de la conductivitat en fosc en les multicapes amb gruixos del pou molt petits. També s'ha considerat culpable d'aquesta reducció l'increment de la recombinació de portadors en els estats d'interfície, lògicament amb més pes en les multicapes d'aquest tipus.

Un altre fenomen, habitual en superxarxes cristal·lines, que es va intentar detectar de bon principi en les multicapes de semiconductors amorfs és la presència de dopatge per transferència de càrrega [Tiedje i Abeles 1984]. Evidentment, la presència d'heteroestructures ha de repercutir d'alguna forma en un cert moviment de càrregues entre els materials que la componen, el que ja no és tan evident és que aquest moviment pugui provocar en el material de gap petit un efecte comparable al de dopatge amb impureses (per exemple, amb bor), i que aquest efecte de dopatge no sigui degut a àtoms del material de gap gran que contaminen amb proporcions típiques del dopatge el pou. Aquestes transferències de càrrega entre els diferents materials de la multicapa provocaran, normalment, variacions del nivell de Fermi en el material pou similars a les que produiria un cert nivell de dopatge, tot i que, en el cas en que la densitat de defectes en les interfícies o en el material barrera sigui molt elevada el nivell de Fermi pot quedar pràcticament atrapat o sofrir variacions pràcticament

inapreciables.

En aquest sentit, diversos autors han reportat aquest efecte en multicapes a-Si:H/a-SiN_x:H [Tiedje i Abeles 1984; Kakalios *et al.* 1984], obtenint conductivitats comparables a les de material dopat, verificant, a més, que el resultat no és degut a contaminació del pou. El fenomen de dopatge per transferència de càrrega es produeix normalment en aquests casos per a gruixos del pou superiors a 150 Å. Per contra, hi ha altres autors que presentent increments de conductivitat i fotoconductivitat en multicapes a-Si₃N₄:H/a-Si:H, atribuint-los a la incorporació de nitrogen en quantitats de l'ordre de 10 ppm en les capes de a-Si:H [Miyazaki *et al.* 1991].

En multicapes a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H, aquest efecte no és tant evident, i els gruixos per als quals apareix és superior (≥ 500 Å). Alguns autors [Zhang *et al.* 1987] proposen que la menor efectivitat d'aquest tipus de dopatge en les multicapes a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H és degut a una major densitat de defectes en les interfícies que en el cas de les multicapes amb aliatges de silici i nitrogen.

Com ja s'ha esmentat anteriorment, tota transferència de càrrega pot tenir algun efecte sobre l'energia d'activació, però fins i tot no variant-la té repercussions sobre la conductivitat i la fotoconductivitat. Els canvis en l'energia d'activació deguts a la transferència de càrrega no es produiran quan el nivell de Fermi estigui fixat per algun motiu. Així per exemple, s'ha demostrat que el nivell de Fermi pot estar fixat per la interfície amb el substrat [Tiedje i Abeles 1984], fet que es manifesta en la reducció de la resistivitat en augmentar el nombre de bicapes mantenint fixats els gruixos. Aquest efecte l'atribueixen a un fixament del nivell de Fermi en la interfície amb el substrat, donant lloc a una curvatura de bandes important en la proximitat del substrat. L'augment del nombre de bicapes, fa que les càrregues acumulades a les interfícies apantallin el camp, fent que disminueixi la resistivitat en les capes més allunyades del substrat, i per tant, afavorint un augment de la conductivitat de l'estructura, en incrementar el nombre de bicapes. A més d'aquest efecte es produeix el ja habitual d'un augment de la resistivitat en reduir els gruixos dels pous.

Una manifestació més de la competència entre el dopatge per transferència de càrrega i de la fixació del nivell de Fermi és el comportament de la conductivitat i de l'energia d'activació en multicapes a-Si:H/a-SiN_x:H en canviar els gruixos del a-Si:H.

Per a gruixos grans de les capes de a-Si:H, s'ha trobat un augment de l'energia d'activació en augmentar el gruix de 100 a 2000 Å, mentre que la conductivitat en fosc baixa

[Ibaraki i Fritzsche 1984]. Els autors justifiquen aquest fet per la transferència de càrrega (electrons), del a-SiN_x:H o de les interfícies, al a-Si:H. Ibaraki i Fritzsche proposen la consideració del gruix de la zona de càrrega espacial per entendre la dependència en el gruix que s'observa. En el cas en que el gruix és molt més gran que l'amplada de la zona de càrrega espacial, la curvatura de les bandes serà molt petita i, per tant, hi haurà molt poca transferència de càrrega. En reduir el gruix, aquesta transferència de càrrega resulta més important, fent que es desplaci més el nivell de Fermi, però només fins que aquest quedi fixat pels estats donadors del a-SiN_x:H, fent que encara pugui augmentar la conductivitat, però no l'energia d'activació.

Un dels comportaments més sorprenents de les multicapes de semiconductors amorfs és l'acompliment de la regla de Meyer-Neldel, amb un exponent molt similar al del silici amorf. Aquesta regla està relacionada amb el desplaçament del nivell de Fermi ocasionat per la temperatura [Overhof i Thomas 1989; Street 1991], i ve expressada per:

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp(AE_{act}) \quad (V.2)$$

Aquesta regla se satisfà per als valors de σ_0 i E_{act} mesurats per a una mateixa mostra de a-Si:H a diferents temperatures, i per a mostres preparades en condicions de dipòsit diferents i amb diferents nivells de dopatge. El seu origen no és del tot clar, però es verifica en la pràctica totalitat de les capes de a-Si:H obtenint valors de l'exponent A entre 20 i 35 eV⁻¹.

Ibaraki i Fritzsche, en un dels seus primers treballs [Ibaraki i Fritzsche 1984], van estudiar el comportament de multicapes a-Si:H/a-SiN_x:H trobant que les mostres amb gruixos suficientment grans satisfien la regla de Meyer-Neldel amb un valor per al pendent $A = 21$ eV⁻¹. Mentre que per a gruixos més petits aquesta regla no se satisfieia. En les seves mostres, l'increment d' E_{act} en disminuir el gruix de les capes de silici no anava acompanyat d'un increment anàleg en σ_0 , com seria d'esperar de l'acompliment de la regla de Meyer-Neldel. El fet de no satisfer la regla en multicapes amb gruixos petits el relacionen amb la fixació del nivell Fermi, donant lloc a un prefactor de la conductivitat molt proper a la conductivitat metàl·lica mínima [Mott i Davis 1979]. En altres treballs posteriors sobre estructures a-Si:H/a-SiO_xN_y [Ibaraki i Fritzsche 1986] i a-Si:H/a-SiN_x:H [Chen *et al.* 1988] els autors defenen un comportament idèntic amb valors molt similars per a l'exponent A (21 i 23 eV⁻¹ respectivament).

Una de les propietats més interessants de les multicapes basades en el silici amorf hidrogenat és el que s'ha anomenat fotoconductivitat persistent (PPC) [Kakalios i Fritzsche 1984]. Aquest fenomen consisteix en un increment de la conductivitat en fosc, que pot durar temps de l'ordre d'hores, i que es produeix en sotmetre una multicapa a una il·luminació breu (de l'ordre d'alguns segons). Aquest estat, que es produeix a temperatura ambient, pot fer-se desaparèixer amb un recuit de la mostra, fent-la tornar al seu estat inicial.

Aquest increment de la conductivitat pot ser d'uns quants ordres de magnitud respecte la conductivitat en l'estat inicial amb la mostra recuita i sense il·luminar (estat A), essent molt pronunciat l'efecte en les multicapes modulades per dopatge [Zhang i Haneman 1988], no tant en les multicapes a-Si:H/a-SiN_x:H [Ugur i Fritzsche 1985; Hamed i Fritzsche 1991], i bastant menys en les multicapes a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H [Fangqing *et al.* 1987; Koinuma *et al.* 1987; Bertomeu *et al.* 1993].

No hi ha un acord unànimе en la comunitat científica sobre l'origen d'aquest fenomen, i s'han proposat diferents models per tractar d'explicar-lo. Inicialment, com la PPC semblava aparèixer només en multicapes modulades per dopatge, es va proposar una explicació en termes de separació espacial de forats i electrons, degut al camp elèctric en les interfícies [Kakalios i Fritzsche 1984]. Però posteriorment, l'aparició del mateix efecte en capes de a-Si:H compensat (dopat amb fósfor i bor simultàniament) va fer pensar en que l'origen de la PPC podria estar relacionat a centres profunds relacionats amb els àtoms de P i B [Hundhausen i Ley 1985; Awargal i Guha 1985; Zhang i Haneman 1988]. En el cas de les multicapes a-Si:H/a-SiN_x:H, aquest efecte s'ha atribuït a la presència de centres profunds en les capes de a-SiN_x:H [Hamed i Fritzsche 1991], mentre que en les multicapes de a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H, la proposta de Fangqing i col·laboradors és un mecanisme de separació dels portadors fotogenerats per transferència d'electrons del a-Si_{1-x}C_x:H al a-Si:H, mantingut pel desalineament de les bandes de conducció dels materials [Fangqing *et al.* 1987].

El transport elèctric en la direcció perpendicular a les estructures multicapa ha estat estudiat per diversos grups [Miyazaki *et al.* 1987; Pereyra *et al.* 1987, 1989; Nebel *et al.* 1988; Jiang i Hwang 1988, 1989; Carreño *et al.* 1989; Porras-Montenegro i Anda 1991]. És d'esperar que en cas que existeixin efectes quàntics de confinament de portadors, aquests es manifestin en la conducció transversal (perpendicular a la multicapa).

Uns dels efectes que hom podria esperar detectar seria algun tipus d'anomalia en la característica $I(V)$ deguda a fenòmens d'efecte túnel. De fet, aquesta ha estat la manera més

usual d'estudiar aquest tipus de fenomen a través de característiques $I(V)$ d'estructures amb dobles barreres formades per una capa homogènia de a-Si:H on s'hi han inserit dues capes molt primes (alguns nm) d'un aliatge de gap gran (a-SiN_x:H o a-Si_{1-x}C_x:H), separades per una capa de a-Si:H amb un gruix inferior als 50 Å. Des dels primers experiments realitzats en aquesta direcció [Miyazaki *et al.* 1987; Pereyra *et al.* 1987], ha existit sempre un acord unànim en atribuir a efectes de conducció ressonant per efecte túnel el comportament observat en les característiques $I(V)$. Aquest comportament consisteix en l'aparició d'alguns punts d'inflexió importants en la característica $I(V)$ per a valors de la tensió que venen a coincidir més o menys amb les posicions dels nivells quàntics que hom podria esperar que apareguessin en el pou. Aquests punts d'inflexió es tradueixen en resistències diferencials que poden ser fins i tot negatives [Pereyra *et al.* 1989].

Malgrat aquest acord inicial, de la mateixa manera que ha passat amb molts dels altres comportaments observats en multicapes de materials desordenats atribuïts a efectes quàntics, darrerament s'ha començat a posar en dubte l'origen quàntic d'aquest comportament de les característiques $I(V)$ [Carreño *et al.* 1989; Arsenault *et al.* 1991]. Així, a partir de mesures de resposta en freqüència, s'han atribuït alguns dels efectes observats a problemes de tipus capacitiu [Carreño *et al.* 1989]. Altres autors [Arsenault *et al.* 1991] atribueixen alguns dels punts d'inflexió en la característica $I(V)$ a canvis en els mecanismes de conducció entre el règim de camps petits (on predominen els corrents limitats per la càrrega d'espai) i de camps grans (on la conducció és deguda fonamentalment a *hopping*). Els altres punts d'inflexió observats en el règim d'alt camp correspondrien als estats localitzats en el gap deguts als enllaços no saturats (*dangling bonds*) del silici, ja que la conducció per *hopping* és molt sensible a la distribució d'estats localitzats. Aquests punts d'inflexió podrien donar, doncs, informació sobre les posicions energètiques dels estats deguts tant al material barrera com a les interfícies. Un dels motius principals que fa plausible aquesta explicació sense considerar efectes de tipus quàntic és l'observació d'un comportament molt similar en estructures d'una sola barrera.

Altres autors [Tsu 1989] defensen amb arguments teòrics la possibilitat d'existència de fenòmens quàntics en la conducció transversal, i la compatibilitat de longituds de coherència de fase curtes (10 Å) amb l'aparició de fenòmens de confinament, però apuntant que l'observació d'aquest tipus de fenòmens es veurà molt dificultada en els pous quàntics de semiconductors amorfs per la presència de defectes, que afecten al manteniment de la fase

de les funcions d'ona, per la destrucció de la simetria de la inversió temporal.

En aquest capítol es presenten els resultats referents a la caracterització elèctrica de les multicapes. Després de la descripció del sistema experimental utilitzat per a les mesures elèctriques, es presenten els resultats sobre l'estudi de les propietats elèctriques en multicapes a-Si:H/a-Si_{1-x}C_x:H fent especial atenció a la conducció en la direcció longitudinal. A més d'estudiar la conductivitat en fosc i la fotoconductivitat en aquesta direcció, s'ha realitzat un estudi sobre la fotoconductivitat persistent en les nostres mostres. En la direcció perpendicular, l'estudi s'ha limitat a caracteritzar algunes estructures amb dobles barreres per tal de simplificar el problema.

V.2. SISTEMA EXPERIMENTAL DE MESURES ELÈCTRIQUES

Les mesures elèctriques han estat realitzades en l'equip que es mostra en forma esquemàtica a la figura V.2 [Kasaneva 1990; Puigdollers 1991]. Aquest equip consta bàsicament d'un electròmetre Keithley 617, d'un criostat i d'un controlador de temperatura Philips KS-4580. Tot el sistema està controlat per un ordinador personal, a través d'una interfície paral·lel 8255, una IEEE-488 i una RS-232.

El criostat consisteix en un recipient cilíndric d'acer inoxidable amb una obertura que permet il·luminar la mostra. Al seu interior hi ha un dit de coure sobre el que es col·loca la capa a mesurar. Mitjançant una resistència, situada a l'interior del dit de coure, o omplint de nitrògen líquid un recipient que envolta el dit, hom pot variar la temperatura de mesura en un rang que va des de 200°C fins a -160°C.

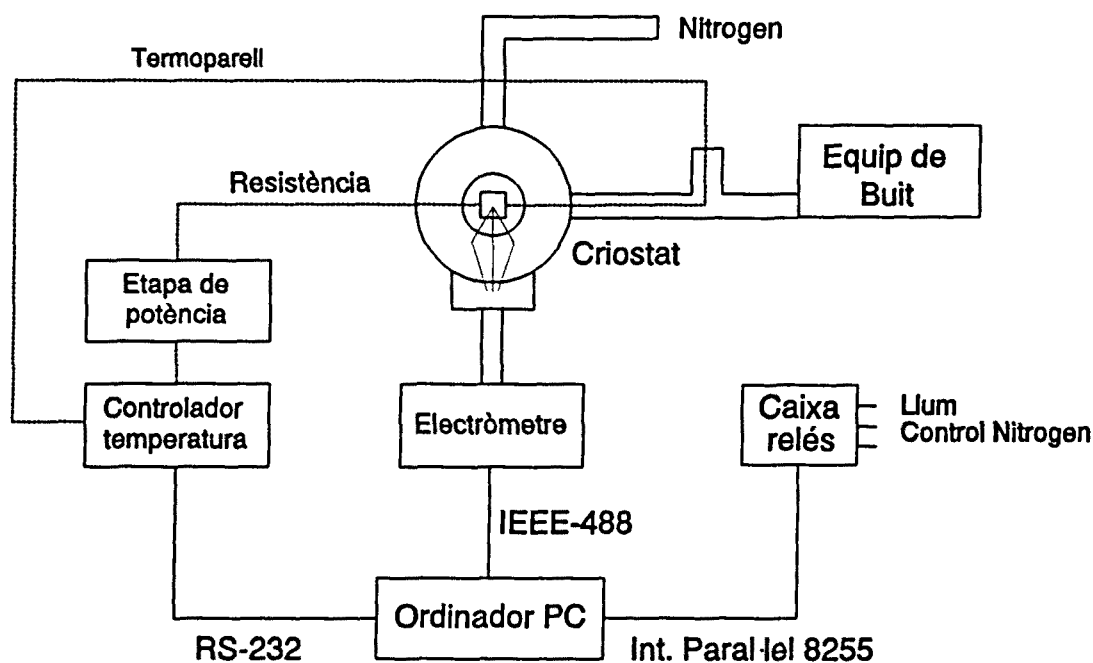


Figura V.2. Esquema del dispositiu experimental de mesura de les propietats elèctriques.

Aquest sistema permet realitzar de forma automàtica les mesures de resistència en funció de la temperatura, la il·luminació de la mostra, mesures de resistència en funció del temps i característiques $I(V)$.

La connexió del sistema de mesura amb la mostra es realitza mitjançant unes agulles d'acer inoxidable acabades amb puntes metal·litzades amb or, que es recolzen sobre els contactes metàl·lics prèviament dipositats sobre la mostra.

Per a les mesures en la direcció longitudinal, aquests contactes s'han realitzat evaporant NiCr sobre la multicapa (dipositada sobre un substrat de vidre Corning 7059) amb una màscara formada per quatre rectangles de $10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, separats per una distància de 0.74 mm .

Per a les mesures en la direcció transversal, la mostra ha estat dipositada sobre un substrat de vidre amb un recobriment d'un òxid transparent conductor (SnO_2), i els contactes s'han realitzat evaporant crom, plata i or (per aquest ordre) [Asensi 1993] sobre la part superior amb una màscara formada per un patró de cercles d'1 mm de diàmetre, i directament sobre l'òxid d'estany per la part inferior (aprofitant la part de substrat que queda sense dipositar per la manera de subjectar les mostres en el reactor).

Per obtenir els comportaments de la conductivitat i de la fotoconductivitat en funció de la temperatura cal transformar en conductivitats les mesures de resistència, que és el que es mesura experimentalment. Per a dur a terme aquesta transformació cal introduir la geometria dels contactes (longitud i separació) i el gruix total de la capa.

Per a les mesures de fotoconductivitat, s'ha treballat sempre amb la llum provinent d'un il·luminador Schott de 50 mW/cm^2 de potència, però utilitzant un filtre interferencial Edmund D43,080 ($\lambda = 620 \text{ nm}$ i $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$). Això ens dóna un flux de fotons sobre la mostra estimat en $10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

En el cas d'estructures multicapa, la forma d'efectuar el contacte amb la mostra serà un paràmetre a considerar, per la inhomogeneïtat de la mostra en la direcció de creixement de l'estructura. Això tindrà la seva importància en el cas de mesures en que s'utilitzi una geometria coplanar, és a dir, en la direcció paral·lela a la de les capes elementals. Per aquest motiu s'han realitzat sempre quatre contactes (vegeu figura V.3), dos d'ells dipositant directament el metall sobre la mostra, i dos ratllant prèviament la mostra per aconseguir un millor contacte amb tota l'estructura i evitar que el corrent injectat circulés només per les capes més superficials.

Tot i no existir diferències importants entre les mesures entre els contactes sobre la mostra ratllada i sense ratllar (vegeu figura V.4), s'observa un lleuger increment del pendent en la característica $I(V)$, tant en fosc com amb llum, realitzada amb els contactes sense

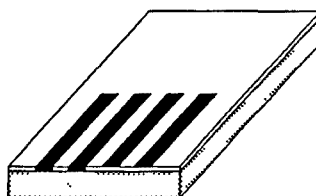


Figura V.3. Geometria dels contactes utilitzada per a les mesures de conductivitat en la direcció coplanar.

ratllar, la qual cosa indica una resistència superior. En tots dos casos els contactes són força òhmics, apreciand-se una característica $I(V)$ menys lineal en el cas de la fotoconductivitat, però tant en els contactes ratllats com en els no ratllats.

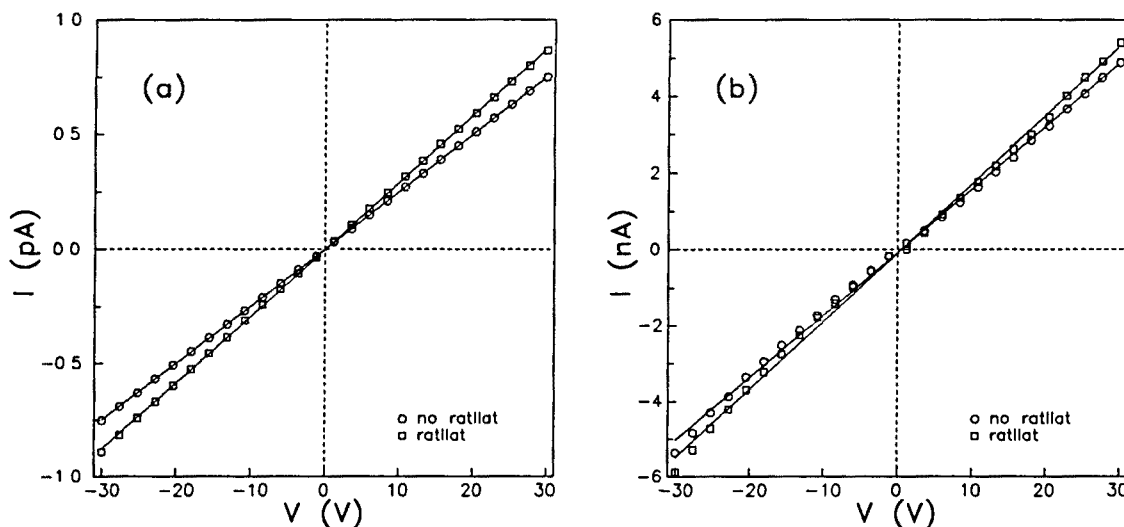


Figura V.4. Característica $I(V)$ en fosc (a) i amb il·luminació (b) d'una multicapa mesurada sobre els contactes ratllats i no ratllats. Les rectes són només un ajut per tal de verificar el comportament òhmic dels contactes.

El fet que els contactes siguin pràcticament òhmics en tots dos casos ho atribuïm a la relació entre el gruix de la capa ($\approx 0.5 \mu\text{m}$) i la separació entre elèctrodes ($\approx 0.74 \text{ mm}$).

De tota manera, i com a precaució, s'han realitzat sempre les mesures a una tensió elevada (30 V) i sobre els contactes dipositats sobre la multicapa ratllada.

V.3. CONDUCCIÓ LONGITUDINAL

Les mesures realitzades en la direcció longitudinal, és a dir, paral·lela a l'estructura multicapa han estat la conductivitat en fosc i la fotoconductivitat en funció de la temperatura. En aquest apartat es presenten els resultats experimentals d'aquestes mesures per a les sèries de multicapes objecte d'aquest treball, juntament amb un estudi d'un dels fenòmens més novedosos que presenten aquests materials: la fotoconductivitat persistent.

V.3.1. Conductivitat i fotoconductivitat en funció de la temperatura

Per a l'estudi de la conductivitat en fosc (σ_d) i fotoconductivitat (σ_{ph}) en funció de la temperatura s'han escollit les sèries de multicapes que, a priori, podien resultar més interessants. Després d'una anàlisi prèvia de σ_d i σ_{ph} a temperatura ambient per totes les multicapes, s'ha optat per seleccionar les dues sèries de composició variable (la sèrie 2 amb un gruix de a-Si_{1-x}C_x:H de 37 Å, i la sèrie 3 amb un gruix de a-Si:H de 55 Å) i les quatre sèries de composició constant amb geometries molt semblants (sèrie 5). En totes aquestes sèries, el a-Si:H de referència està dipositat en les mateixes condicions, i el a-Si_{1-x}C_x:H és el mateix per a les sèries 2, 3 i 5.1 (amb un contingut de carboni de 0.40), i presenta continguts de carboni decreixents en les sèries 5.2, 5.3 i 5.4.

Les mesures de σ_d i σ_{ph} s'han realitzat totes elles en el rang que va de 180°C fins a temperatura ambient, fent sempre un tractament tèrmic inicial de la mostra a 180°C durant 1 h i en fosc, per tal d'eliminar l'efecte Staebler-Wronski [Staebler i Wronski 1977]. Per al càlcul de σ_{ph} en tots els casos s'ha restat del valor mesurat la σ_d , per tal de mesurar només la part deguda als portadors fotogenerats.

V.3.1.1. Resultats experimentals

Una primera anàlisi de les propietats elèctriques de les multicapes consisteix en comparar la seva σ_d i σ_{ph} a temperatura ambient amb la del a-Si:H i amb la dels materials de referència. Per aquest motiu s'han mesurat les σ_d i σ_{ph} de totes les multicapes i s'han comparat amb els valors obtinguts per a una sèrie de mostres de a-Si_{1-x}C_x:H, considerant com

a paràmetre per a la comparació el contingut de carboni en la mostra. En el cas de les multicapes, aquest contingut de carboni és el promig calculat a partir del contingut en la capa de l'aliatge i la relació entre els gruixos de les capes elementals.

A les figures V.5 i V.6 es presenten els resultats d'aquesta comparació entre les multicapes i els aliatges de silici-carboni.

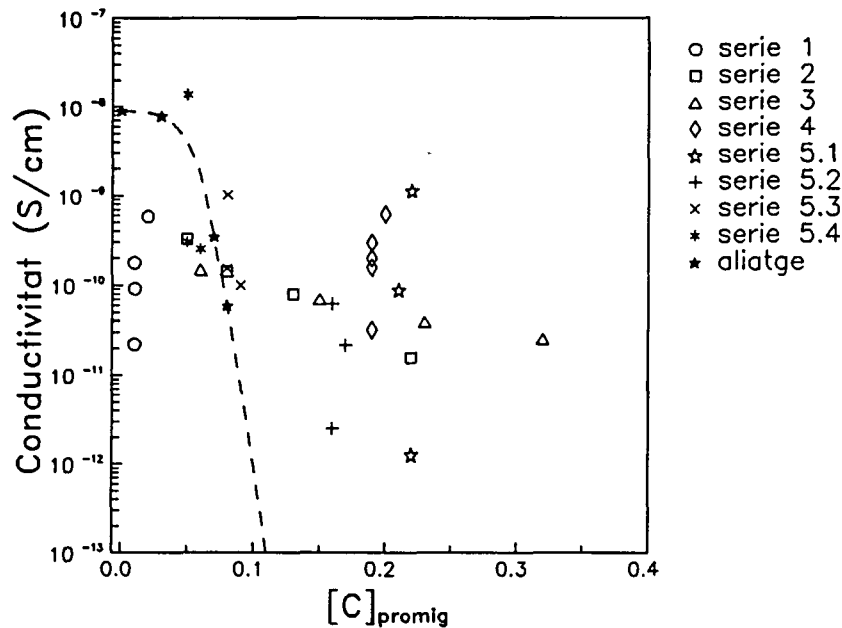


Figura V.5. Comparació entre la conductivitat en fosc a temperatura ambient de les multicapes d'aquest treball en funció del contingut de carboni promig i la conductivitat de diferents aliatges silici-carboni.

Una de les característiques comunes a la pràctica totalitat de les multicapes és que els resultats de σ_d a temperatura ambient resulten inferiors als del a-Si:H de referència (vegeu figura V.5). En tot cas, per a continguts de carboni superiors a 0.10, la conductivitat en multicapes resulta superior a la d'un aliatge de silici-carboni que presentés una composició promig idèntica a la de la multicapa. Hom pot veure com per continguts de carboni superiors a 0.10, la σ_d de l'aliatge ja no és mesurable degut a l'alta resistència de les mostres.

La σ_{ph} també resulta ser molt més elevada en el cas de les multicapes que en els aliatges (vegeu figura V.6). Això és particularment cert per a continguts de carboni promig superiors a 0.10, on σ_{ph} experimenta una caiguda important. Cal esmentar, però, que els valors de la σ_{ph} són molt més difícils d'interpretar, ja que cal tenir present que les possibles variacions del gap del material poden fer variar dràsticament la σ_{ph} mesurada, bé sigui

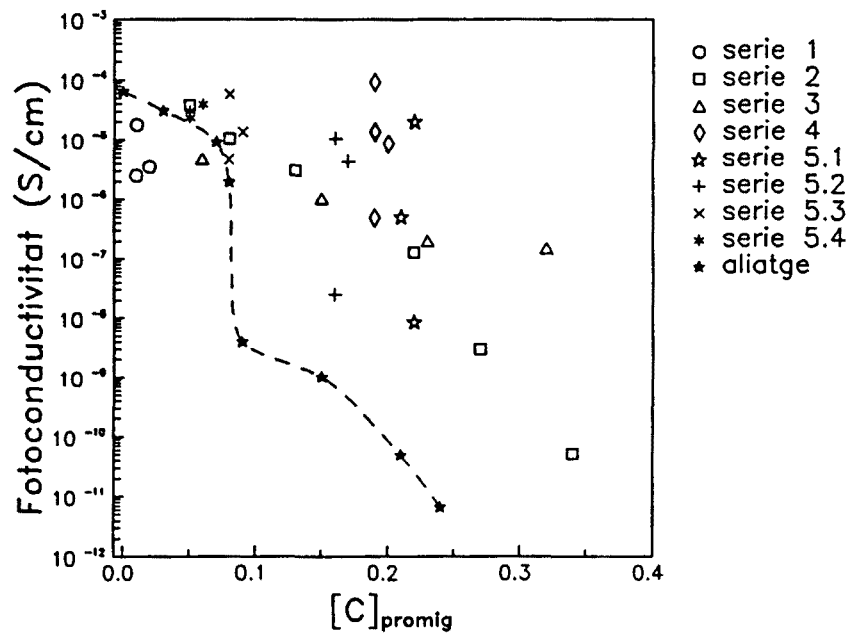


Figura V.6. Comparació entre la fotoconduïtat a temperatura ambient de les multicapes d'aquest treball en funció de la composició promig i la de capes homogènies de diferents aliatges silici-carboni.

incrementant la quantitat de portadors fotogenerats o disminuint-la.

En el cas de la σ_{ph} destaca el fet que hi ha algunes capes que presenten valors comparables als del a-Si:H, tot i presentar una σ_d molt inferior. Això ja indica, d'entrada, que seran bons materials fotoconductors.

Així doncs, una de les primeres conclusions que podem extreure de les mesures elèctriques a temperatura ambient és que tenim una estructura amb unes propietats elèctriques diferents de les que tindria un aliatge de la mateixa composició que la composició promig de la multicapa. Això evidencia, per una banda, que realment tenim una estructura modulada en composició, i, per altra banda, que, pel fet de tenir unes propietats elèctriques millors en el cas de les multicapes, la conducció en les multicapes es realitza bàsicament en el a-Si:H, tal i com es desprèn de la diferència d'ordres de magnitud entre la conductivitat del a-Si:H i de l'aliatge utilitzat.

Pensant en les multicapes, a efectes de mesures de conductivitat longitudinal, com una resistència resultant d'associar diverses resistències en paral·lel, sembla raonable en primera aproximació, vistes les diferències de conductivitat entre els materials de referència, el considerar que només condueix el a-Si:H. Per aquest motiu, en totes les gràfiques de

conductivitat s'ha representat tant la conductivitat calculada amb el gruix total de la multicapa, com la calculada considerant només el gruix total de a-Si:H. De fet, el més habitual en la bibliografia, en el cas de multicapes amb a-Si_{1-x}C_x:H o amb a-SiN_x:H, és calcular la conductivitat d'aquesta segona manera, que, sempre i quant l'aliatge sigui pràcticament aïllant, donarà una idea millor de com ve afectat el a-Si:H pel fet d'estar en una estructura multicapa.

Les figures V.7 a V.13 presenten els resultats de σ_d i σ_{ph} en gràfiques semilogarítmiques per a les sèries de multicapes estudiades. Aquest tipus de gràfica (log σ en funció de $1/T$) és el que es coneix com representació d'Arrhenius, i permet verificar a cop d'ull si el comportament de la mostra és activat amb la temperatura (manifestat en un comportament lineal en aquesta representació). En totes les gràfiques d'Arrhenius s'ha representat, a més, la σ_d i σ_{ph} del a-Si:H de referència per la sèrie amb un gruix similar al de les multicapes (0.5 μ m), i s'ha utilitzat com paràmetre el gruix de les capes elementals de a-Si:H, tret de la sèrie 3, on aquest gruix és fix i es varia el de a-Si_{1-x}C_x:H. Lògicament, el valor de σ_{ph} és sempre més elevat que el de σ_d , i no varia de forma tant dramàtica amb la temperatura.

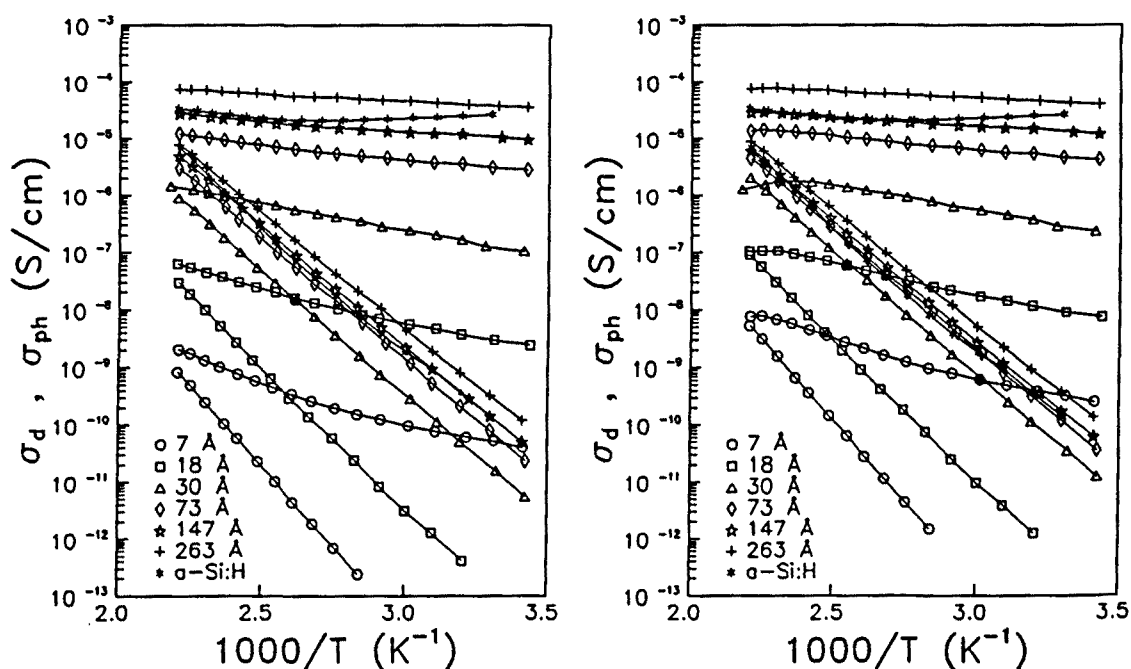


Figura V.7. Conductivitat en fosc i fotoconductivitat en funció de la temperatura per a la sèrie 2 (composició variable i gruix de les capes d'aliatge de 37Å) calculada amb el gruix total (esquerra) i amb el gruix de a-Si:H (dreta).

En la figura V.7 es presenten aquests resultats per a la sèrie 2, on el contingut promig de carboni augmenta a mesura que disminueix el gruix de a-Si:H (i.e. s'augmenta el nombre de bicapes), ja que el gruix total és aproximadament constant, i el gruix de les capes elementals de a-Si_{1-x}C_x:H és constant (37 Å). Hom pot veure com la conductivitat disminueix a mesura que augmenta el contingut promig de carboni. Aquest fet es produeix també, encara que amb menor grau, quan considerem només el gruix d'aliatge per calcular la conductivitat, fet que indica la presència d'algun efecte relacionat amb el gruix de les capes de a-Si:H.

En aquesta mateixa sèrie, σ_{ph} presenta una tendència semblant a la de σ_d en fosc, i disminueix en fer més primes les capes elementals de a-Si:H (en augmentar el nombre de bicapes) fins i tot considerant només el gruix de a-Si:H per calcular la fotoconductivitat. Aquest fet s'ha explicat sovint com un resultat dels estats d'interfície que augmenten la recombinació dels portadors fotogenerats [De Seta *et al.* 1989].

Tant en un cas com en l'altre, a mesura que s'incrementa el gruix de les capes de a-Si:H, el comportament de les multicapes s'apropa més al de la capa en volum del a-Si:H de referència, fins i tot arribant a superar-lo la mostra amb la capa elemental més gruixuda, tot i que les diferències no són prou importants com perquè pugui dir-se que hi ha una millora real de les propietats elèctriques en la multicapa.

En el cas de la sèrie 3 (vegeu figura V.8), on la composició és variable i el gruix de les capes elementals de a-Si:H ha estat sempre de 55 Å, s'observa un lleuger augment de σ_d en disminuir el gruix de les capes elementals de l'aliatge (incrementar el nombre de bicapes). Però, si hom calcula σ_d considerant només el gruix de a-Si:H de la multicapa en lloc del gruix total, es veu com no hi ha variacions significatives, ja que les petites diferències observades corresponen pràcticament a l'error en la mesura o, fins i tot, a diferències en els contactes o errors en la determinació del gruix. El comportament de totes les mostres és molt semblant al de la capa de a-Si:H de referència.

En la σ_{ph} d'aquesta sèrie, s'observa com hi ha un efecte important del gruix de a-Si_{1-x}C_x:H. Mentre que la σ_d no varia de forma important amb el gruix de a-Si_{1-x}C_x:H, σ_{ph} augmenta considerablement en disminuir-lo (augmentar el nombre de bicapes). Aquest comportament ha estat reportat prèviament [Bernhard i Bauer 1992] i justificat per diferències en el gap efectiu de la multicapa.

Per a les multicapes de la sèrie 5, formada per quatre sèries (cadascuna d'elles amb composició constant) amb diferents composicions per a l'aliatge, no influirà gaire l'utilitzar

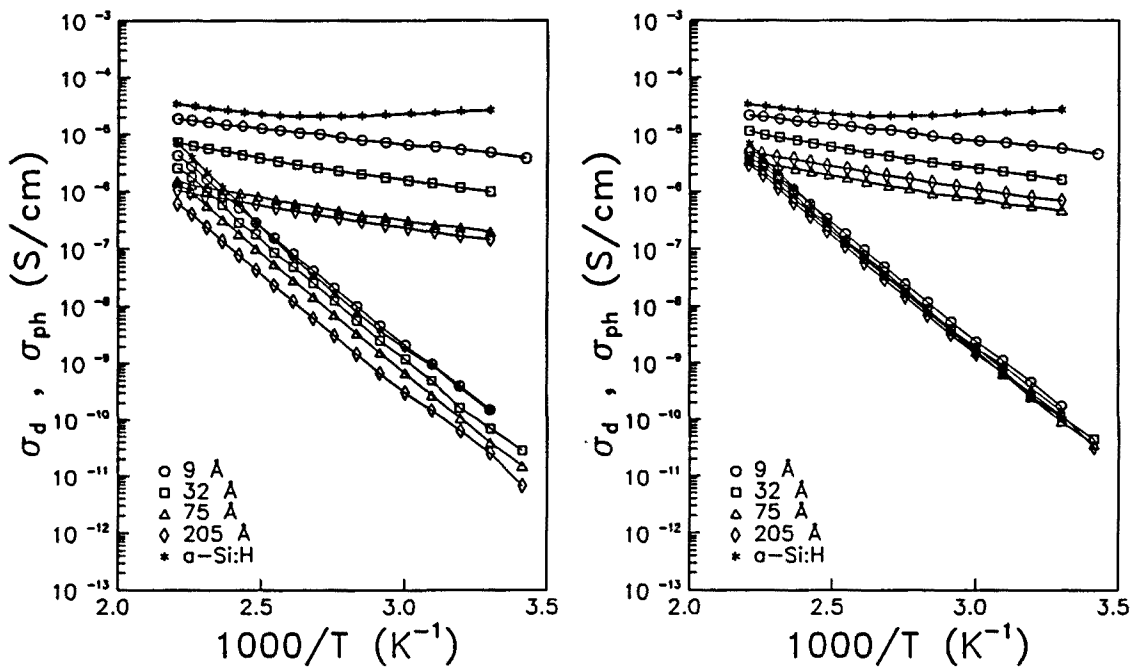


Figura V.8. Conductivitat en fosc i fotoconductivitat en funció de la temperatura per a la sèrie 3 (composició variable i gruix de les capes de a-Si:H de 55 Å) calculada amb el gruix total (esquerra) i amb el gruix de a-Si:H (dreta).

el gruix total de la multicapa o només el gruix de a-Si:H. Les representacions d'Arrhenius de la conductivitat en fosc per a cadascuna de les quatre sèries (5.1, 5.2, 5.3 i 5.4) es troben a les figures V.9 a V.12.

Només s'observen canvis importants en σ_d dins d'una mateixa sèrie en les dues primeres (figures V.9 i V.10), on el contingut de carboni de l'aliatge (i, per tant, el gap òptic) és més gran. En la sèrie 5.1 pot observar-se (vegeu figura V.9) una disminució important de σ_d en disminuir el gruix de la capa elemental de a-Si:H (incrementar el nombre de bicapes).

En la sèrie 5.1, s'observa un increment de σ_{ph} en augmentar els gruixos (vegeu figura V.9), coherent amb la disminució de la recombinació a través dels estats d'interfície. Hi ha un fet curiós en la mostra amb 156 Å de a-Si:H que és l'augment de σ_{ph} en disminuir la temperatura, cosa que provoca que presenti una conductivitat a temperatura ambient molt propera a la del a-Si:H. Aquest comportament pot ser atribuït al fenomen de *quenching*, consistent en un augment de σ_{ph} en refredar la mostra, motivat per un moviment important del nivell de Fermi ocasionat pels portadors fotogenerats. Aquest efecte és més pronunciat quan el nivell d'il·luminació és elevat.

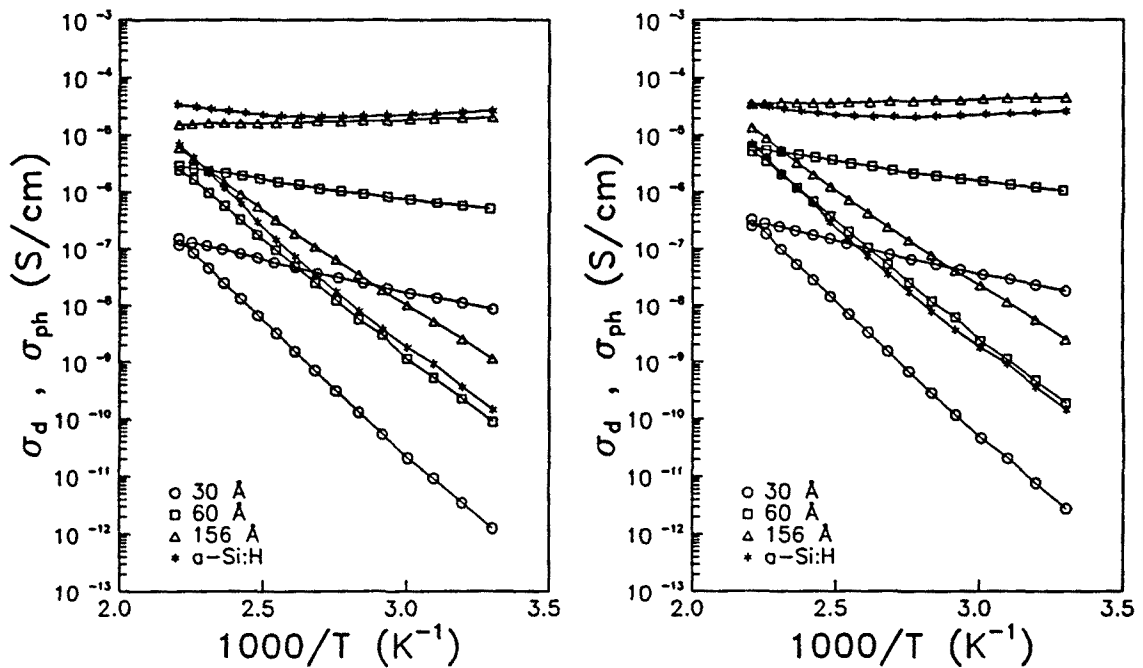


Figura V.9. Conductivitat en fosc i fotoconductivitat en funció de la temperatura per a la sèrie 5.1 (composició constant i gap de l'aliatge de 2.36 eV) calculada amb el gruix total (esquerra) i amb el gruix de a-Si:H (dreta).

En la sèrie 5.2 (vegeu figura V.10) s'observa com σ_d de la multicapa amb 30 Å de a-Si:H (80 bicapes) és clarament inferior a les altres, encara que existeix un canvi en la tendència habitual entre les altres mostres, presentant la de 60 Å (40 bicapes) una σ_d inferior a la de 156 Å (15 bicapes). Per a σ_{ph} s'observa un comportament molt similar al de la sèrie 5.1 encara que amb valors lleugerament superiors.

Cal remarcar que tant en la sèrie 5.1 com en la 5.2 continua observant-se una tendència a igualar la conductivitat en fosc de la capa de a-Si:H de referència, i, fins i tot, en el cas de la mostra amb 156 Å de a-Si:H de la sèrie 5.1, a superar-la.

En les sèries 5.3 (figura V.11) i 5.4 (figura V.12), amb continguts menors de carboni, ja no s'observen diferències significatives en σ_d , cosa que fa pensar que la dependència de la conductivitat amb el gruix de a-Si:H està relacionada amb les propietats del material que hi ha entre les capes de a-Si:H, essent més forta aquesta dependència amb el gruix com més diferents siguin els materials. En la sèrie 5.3 s'observa un canvi en la tendència habitual, obtenint un valor lleugerament inferior per a σ_d en la mostra de 60 Å de a-Si:H (40 bicapes), encara que no pensem que sigui significatiu i possiblement podria atribuir-se a diferències entre els contactes evaporats.