

EFEITO DO HIDROGÊNIO EM FILMES FINOS DE GAAS AMORFO PELA TÉCNICA DE RF-MAGNETRON SPUTTERING

Romulo Bustamante ¹ e Johnny Vilcarromero Lopez ²

¹Bolsista, FAPESP - UNIVAP Avenida Shishima Hifumi, 2911, no bairro Urbanova – São José dos Campos / SP e e-mail: romulo_10@yahoo.com

²Professor Orientador IP&D, UNIVAP Avenida Shishima Hifumi, 2911, no bairro Urbanova – São José dos Campos / SP e e-mail: jvlopez@univap.br

Palavras-chave: Arseneto de Gálio, Rf-magnetron, Sputtering, Filmes finos; propriedades estruturais.
Área do Conhecimento: I Ciências Exatas e da Terra;

Resumo: Neste trabalho estamos apresentando o efeito que a incorporação de hidrogênio (intencional) produz sobre as propriedades estruturais do Arseneto de Gálio amorfo. Assim, foi utilizado como ponto de partida as condições de preparação com as quais se obtêm um a-GaAs, sem hidrogênio, de qualidade optoeletrônica. As amostras foram preparadas utilizando a técnica de deposição *rf-magnetron sputtering*. Sendo, que as propriedades do Arseneto de Gálio amorfo, estado da arte, são: uma banda proibida de 1.4 eV (E_{04}), uma energia de Urbach de 110 meV, boa estequiometria (50 at %) e uma condutividade a temperatura ambiente no escuro de $3,2 \times 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Desta forma, mantivemos fixas as condições de preparação do material de GaAs sem hidrogenar, e variamos somente a pressão parcial de hidrogênio dentro da câmara de deposição. Após o preparo das amostras foram realizadas caracterizações com espectroscopia de transmissão no infravermelho, espectroscopia Raman e difração de raios-X. A incorporação de hidrogênio em pequena quantidade produz uma grande mudança nas propriedades estruturais produzindo o surgimento de nanocristais de GaAs da ordem de 15 nm dentro da rede amorfa.

Introdução

Em 1981 Hamakawa reportou a primeira aplicação bem sucedida de dopagem de boro nos filmes de a-Si_{1-x}C_x:H, passo importante para a aplicação tecnológica dos semicondutores amorfos. Por esta mesma época surgiam os primeiros estudos do GaAs amorfos preparados por técnicas semelhantes às utilizadas na preparação do a-Si e a-Ge. Em destaque, podemos mencionar a técnica de evaporação flash. Entretanto, o material obtido não apresentava boas propriedades opto-eletrônicas, isto é, não eram estequiométricos, tinham número elevado da densidade de estados e gap proibido muito baixo e com uma condutividade muito baixa. Isto foi, um motivo importante que desestimulou as pesquisas com este material, pois o fato de não se conseguir um filme fino de partida de boa qualidade foi um grande problema da época.

Na década dos 90 o estudo sobre o GaAs amorfo se manteve à margem se comparado com outros dois grandes materiais amplamente estudados, o a-Si:H e a-Ge:H. Recentes estudos, reportados por Campomanes et al. [1], a finais dos noventa e começo desta década, mostram que é viável obter GaAs (obtido por evaporação flash) de qualidade opto-eletrônica próxima aos do a-Si:H e a-Ge:H. Estes estudos têm motivado o surgimento de novas pesquisas sobre este material, e novas técnicas têm sido utilizadas.

Na literatura é conhecido que através da hidrogenação pode se melhorar de forma considerável as propriedades dos semicondutores amorfos[1,4]. Entre as propriedades que sofrem melhorias esta a energia de Urbach, a banda proibida e a estrutura local com tem sido observado em pesquisas anteriores de hidrogenação do a-Si e a-Ge [3]. Estes estudos anteriores também têm mostrado a possibilidade, que em condições especiais de hidrogenação, há o favorecimento do surgimento de nano cristais. Este fato é importante no GaAs, o que possibilitaria o surgimento de uma ampla gama de aplicações tecnológicas deste material, em especial em micro-eletrônica. Neste sentido, neste trabalho apresentamos o efeito da incorporação intencional de hidrogênio nas propriedades estruturais dos filmes finos de GaAs amorfo preparado pela técnica de deposição *rf-magnetron sputtering*

Material e métodos

No processo de preparação de amostras de GaAs foi utilizada a técnica de deposição *rf-magnetron sputtering*. Substratos de Silício, vidro Corning 7059 e quartzo, foram utilizados para as diferentes caracterizações realizadas sobre estes filmes finos. Neste trabalho apresentaremos somente os estudos de morfologia e propriedades estruturais.

O procedimento de limpeza das peças inicia-se com uma pré lavagem com detergente neutro para remoção das gorduras e resíduos mais grossos que possam ter vindo com as peças em seu manuseio; são depositadas em um agitador ultra-sônico à temperatura de 45°C em acetona (CH_3COCH_3) $M = 58,08$ g/mol, por 10 minutos, e em seguida mais 10 minutos em agitador ultra-sônico à temperatura de 45°C em etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) $M = 46,07$ g/mol. Repete-se a limpeza das peças em acetona e etanol absoluto.

O sistema de deposição *rf-magnetron sputtering*, consiste de uma câmara de ultra alto vácuo, modelo System I da Kurl Lesker Co, com uma janela de 6 polegadas, um alvo de GaAs (99,99 % de pureza) e um porta substrato ambos de 3 polegadas de diâmetro, a uma distância, entre eles, fixa em 5 cm. Para a manipulação da pressão total da câmara utilizou-se uma bomba E2M28 Edwards de pré-vácuo de $0,55$ m³/min e uma bomba turbo molecular de 1 m³/min marca Seiko Seiki para atingirmos um ultra alto vácuo menor a $1,0 \times 10^{-6}$ mbar.

Uma análise dos gases residuais presentes na atmosfera da câmara de deposição é realizada utilizando um quadrupolo ou RGA (*residual gás analyzer*) da Acquad modelo ECU 9313 que analisa os elementos presentes, normalmente elementos presentes no ar, tais como água, nitrogênio, e vapor de óleo da bomba mecânica, indicando a presença de aproximadamente 60 % de água na atmosfera da câmara.

Após o análise do pré-vácuo, procede-se a introduzir o gás argônio (99,999 % de alta pureza), gás ionizante que em conjunto com o hidrogênio cria o plasma utilizado na formação dos filmes hidrogenados. Para a preparação de filmes finos por *rf-magnetron sputtering* existem diferentes parâmetros de preparação macroscópicos que podem ser controlados no sistema, assim temos, a pressão total na câmara de deposição, a temperatura do substrato, a potência de radiofrequência utilizada para gerar o plasma, etc.

A pressão de trabalho ou pressão total na câmara de deposição é controlada por dois dispositivos da Edwards: um *Active Gauge Controller* e um controlador de fluxo *Model 1501 Controller*; que trabalham o primeiro com um pirani e o segundo com uma membrana capacitiva, obtendo desta forma com o segundo a pressão absoluta na câmara. O sistema gerador de radiofrequência trabalha em 13.56 Mhz, e pode variar a potência de 0 até 600 W, é um sistema da Advance Energy modelo rfx-600, que tem acoplado um sistema automático de casador de impedância que otimiza ao máximo a entrada da potência utilizada. No controle de temperatura do substrato foi utilizado um sistema da Neocera Inc, que permite o controle da temperatura que varia

da temperatura ambiente até 800 °C com uma precisão em torno de 1 °C.

A escolha dos parâmetros de deposição a ser utilizados baseou-se nos utilizados para se obter um GaAs de qualidade opto eletrônica, os quais foram, potência de radio frequência de 30 W, pressão total na câmara de deposição de $2,0 \times 10^{-3}$ mbar, e temperatura do substrato em temperatura ambiente. O fluxo de hidrogênio introduzido na câmara de deposição foi variado de 0 até 36 sccm.

Após a deposição foram caracterizadas as amostras utilizando a Espectroscopia de transmissão no infravermelho, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de difração de raios-X. A espectroscopia de transmissão no infravermelho foi realizada na região de 400 a 4000 cm⁻¹ num espectrômetro da Bio-Rad. A espectroscopia Raman foi obtida utilizando a linha verde do laser de Argônio em 514.5, os espectros foram obtidos depois de 10 scans de 1 minuto utilizando o espectrômetro T64000 da Jobin Yvon.

As medidas de Espectroscopia de raios-X foram realizadas em um difractômetro de raios-X da Rigaku, os espectros foram obtidos variando o ângulo de 20° a 60° com um step de 0.02, numa velocidade de 0.3 seg/step, com uma fonte de 40 KV e 20 mA, e comprimento de onda do feixe 1.54.eV. A composição dos filmes foi obtida utilizando um microscópio Eletrônico de Varredura onde se tem acoplado um espectrômetro de dispersão eletrônica (EDS). Medidas de EDS foram realizadas com uma energia de 10 KV num equipamento da Joel modelo 5310 com uma precisão da ordem de 1 at %, por outro lado o equipamento é sensível a elementos leves inclusive o carbono.

Resultado e discussões

Medidas de composição obtidas com EDS mostram que as amostras de a-GaAs não hidrogenadas possuem uma boa estequiometria (50 at %). Na medida que se aumenta o fluxo de hidrogênio dentro da câmara de deposição as amostras de a-GaAs tornam-se ricas em arsênico, da ordem de 2 at % acima do estequiométrico.

A figura 1 mostra o espectro de transmissão no infravermelho de amostras de a-GaAs preparadas nas mesmas condições, mencionadas anteriormente, onde somente foi mudado o fluxo de hidrogênio presente dentro da câmara de deposição. No gráfico podem-se observar claramente as bandas de absorção atribuídas às ligações do Ga e As com hidrogênio, ao redor de 1600 cm⁻¹, 1800 cm⁻¹ e 3600 cm⁻¹. O surgimento de algumas bandas de absorção atribuídas a ligações do Ga e As com hidrogênio é um indicativo que o hidrogênio esta se introduzindo na rede amorfa em forma substitucional e não como defeito. Este

fenômeno produz uma boa relaxação da rede diminuindo a densidade de estados presentes nas bordas das bandas de Condução e de Valência.

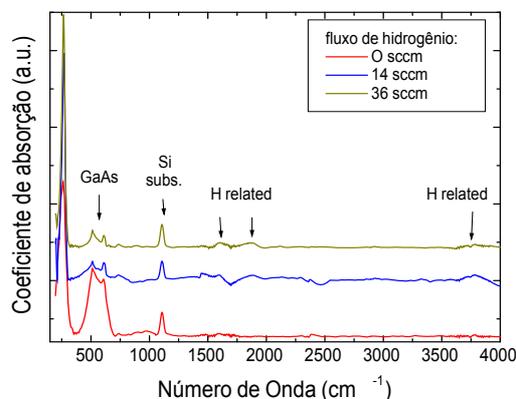


Figura 1. Espectro de transmissão de infravermelho de amostras de a-GaAs em função do fluxo de hidrogênio utilizado na preparação dos filmes finos

Na figura 2 estamos mostrando o espectro Raman de amostras de GaAs, onde novamente se se manteve os mesmos parâmetros de deposição fixos e somente foi variado o fluxo de hidrogênio introduzido dentro da câmara de deposição. Podemos observar que as amostras sem hidrogênio apresentam duas bandas largas em 60 cm^{-1} e 230 cm^{-1} , bandas características da rede amorfa do GaAs. Na medida que o fluxo de hidrogênio é aumentado surgem duas bandas estreitas na banda larga em torno de 230 cm^{-1} . Estas duas bandas de absorção estão associadas aos modos vibracionais do GaAs cristalino no modo TO (200 cm^{-1}) e LO (270 cm^{-1}). Este efeito é indicativo do surgimento de nano cristais de GaAs presente dentro da rede amorfa. O efeito é mais importante quando é introduzido pouco hidrogênio na câmara de deposição, fato diferenciado do reportado na literatura, onde para se obter a presença de nanocristais precisa-se de uma grande diluição em hidrogênio [1] das amostras iniciais.

Similares resultados foram observados por Campomanes et al. [1] sobre GaAs amorfo sem hidrogênio após tratamento térmico de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas. Neste caso, as condições iniciais de preparação dos filmes de a-GaAs por evaporação flash, teve como pressão total $4,5 \times 10^{-3}$ e $9,0 \times 10^{-3}$ mbar, temperatura de substrato de $27 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Nestas condições, eles mantiveram o tempo de deposição numa 1 hora em todas as amostras para se obter uma boa comparação.

Alguns trabalhos prévios sobre hidrogenação em GaAs têm mostrado poucas evidências de algum efeito nas propriedades do GaAs devido à incorporação de hidrogênio. Isto, em grande parte pode estar sendo camuflados pela baixa qualidade do material de GaAs amorfo (sem hidrogênio)

utilizada [2,4 e 5]. A diferença do nosso trabalho onde observamos claramente que pequenas quantidades de hidrogênio presentes estão produzindo grandes mudanças na estrutura do a-GaAs, isto, em grande medida devido à qualidade do arseneto de gálio amorfo sem hidrogênio utilizado como ponto de partida, obtida pela técnica de *rf-magnetron sputtering*.

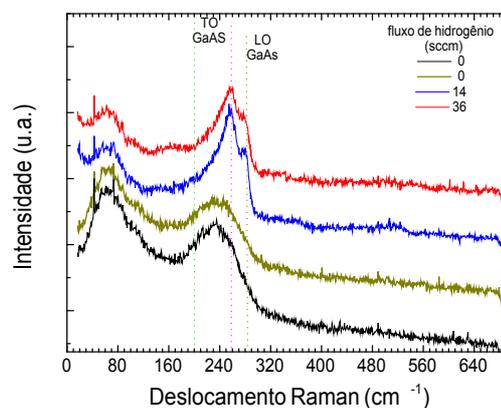


Figura 2. Espectro de espectroscopia Raman de amostras de GaAs como função do fluxo de Hidrogênio utilizado na preparação dos filmes finos

A fim de verificar os fatos anteriormente citados realizamos medidas de difração de raios-X. Com esta técnica podemos verificar a existência ou não de alguma fase nano cristalina presente nas amostras de arseneto de gálio amorfo. Na figura 3 apresentamos o espectro de raios-X das mesmas amostras apresentadas anteriormente, como função do fluxo de hidrogênio presente na câmara de deposição. Podemos observar claramente a presença de 3 bandas atribuídas às faces cristalinas do GaAs. Em $27,5^\circ$ GaAs (111), em 45° GaAs (220) e 54° GaAs (311). Para a amostra com 34 sccm de fluxo de hidrogênio existem outros picos ainda sem atribuição. Neste sentido precisamos mais estudos a fim de esclarecer a procedência destes picos no espectro de raios-X. Utilizando o método aproximado de Scherrer o tamanho dos nano cristais de GaAs presentes na rede amorfa é da ordem de 15 nm.

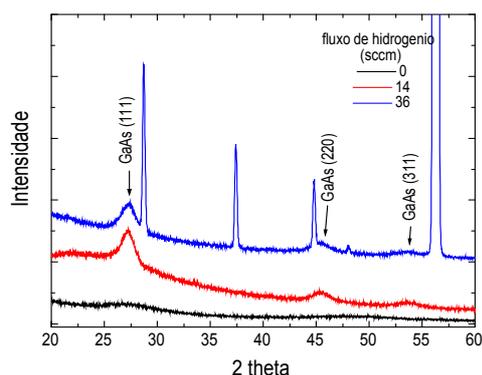


Figura 3. Espectro de XRD de amostras de GaAs com função do fluxo de hidrogênio utilizado na preparação dos filmes finos

Finalmente maiores estudos ainda estão sendo realizados neste material a fim de esclarecer alguns pontos importantes mostrados neste artigo que ajudaram na compreensão de como o hidrogênio influencia na rede do a-GaAs e como ele pode ser otimizado.

Conclusão

O efeito da incorporação de hidrogênio nas amostras de arseneto de Gálio amorfo foi apresentado. A incorporação de pequenas quantidades de hidrogênio na mistura gasosa presente no plasma induz o surgimento de nano cristais de GaAs dentro da matriz amorfa. Os nanocristais policristalinos presentes são da ordem de 15 nm.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Dr. José Humberto Dias da Silva pelas medidas de difração de raios-X, a Maria Lucia técnica do INPE pelas medidas de EDS e A FAPESP pelo financiamento da pesquisa desenvolvida.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Campomanes, R.R., J.H. Dias da Silva, J. Vilcarromero e L.P. Cardoso, Crystallization of amorphous GaAs films prepared onto different substrates, 19 International conference on amorphous and microcrystalline semiconductors - Science and Technology, pag.788, 2001.
2. Murri, Roberto, Pinto, Nicola, Schiavulli, Luigi, Fukuhisa, Ryoji, De Blasi, Camelo e Manno, Daniela, Structural characterization of hydrogenated amorphous GaAs, Non-Crystalline Solids Journal, pag.253, 1992.
3. Carbone, A., Demichelis, F., and Kaniadakis, G., Physical properties of hydrogenated amorphous gallium arsenide, Il nuovo cimento, vol.13D n.5, pag.571, 1991.
4. Manorama, Vardhireddy, Dighe, P.M. e Bhoraskar, S.V., Hydrogen-passivated amorphous gallium arsenide thin films, Appl. Phys. J.68, pag.581, 1990.
5. Seguin, Jean-Luc, El Hadadi, Benachir, Carchano, Hervé e Aguir, Khalifa, Composition study of high temperature sputtered amorphous Ga_xAs_{1-x} films, Non-Crystalline Solids, Journal, ed. 238, pag.253, 1998.
6. Swanepoel, R., Determinations of the thickness and optical constants of amorphous silicon, Phys. E: Instrum., vol.16, pag.1214, 1983.