

CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA DE RF MAGNETRON SPUTTERING PARA PREPARAÇÃO DE FILMES DE GaAs AMORFO

A.L.J. Pereira, J.V. Lopez, J.H.D. da Silva*

Universidade Estadual Paulista, Depto. de Física, Faculdade de Ciências, Bauri SP, CEP 17033-360

Palavras-chave: RF sputtering, GaAs amorfo, caracterização óptica

RESUMO

Descrevemos um sistema de magnetron sputtering em rádio frequência construído para a produção de filmes de GaAs amorfo, e analisamos a transmitância óptica dos filmes depositados em função da potência de rádio frequência utilizada e da pressão total na câmara utilizados durante o crescimento. Investigamos também a influência da incorporação de hidrogênio sobre a absorção óptica e sobre a estrutura do material. Os filmes com melhores propriedades ópticas foram produzidos com os seguintes parâmetros: pressão total – 4.5×10^{-2} torr, fluxo de argônio – 20 sccm, fluxo de hidrogênio - 10 sccm, densidade de potência RF – 400 mW/cm^2 .

ABSTRACT

A RF magnetron sputtering setup made to deposit amorphous GaAs films is described. The optical transmittance curves of the films are analyzed as a function of the growth parameters – RF power and total pressure in the sputtering chamber. We have investigated also the influence of hydrogen incorporation in the optical absorption of the material. The deposition conditions that produced films with best optical quality were: total pressure – 4.5×10^{-2} torr, argon flux – 20 sccm, hydrogen flux 10 sccm, RF power density – 400 mW/cm^2 .

1. INTRODUÇÃO

A técnica de sputtering é versátil por possibilitar a deposição de uma variada quantidade de filmes sobre diferentes tipos de substratos, e atualmente vem ampliando sua utilização em relação a outras técnicas, entre outras razões por gerar menos resíduos que algumas técnicas tradicionais de síntese de filmes finos.

O interesse sobre a produção de filmes de GaAs amorfo é crescente, dado seu emprego em camadas anti-guia em arranjos de lasers de cavidade vertical com emissão perpendicular à superfície^[1]. Além disso os filmes amorfos podem ser recristalizados posteriormente por tratamentos térmicos ou por laser annealing, possibilitando o emprego destes em dispositivos baseados nas propriedades dos materiais ordenados. Uma das vantagens em produzirmos os filmes com estrutura amorfa é a simplicidade dos sistemas utilizados, em relação aos complexos sistemas de Epitaxia por Feixe Molecular –MBE– tradicionalmente utilizados para a produção de filmes cristalinos.

A presença de hidrogênio durante o processo de deposição tem se mostrado benéfica tanto para as propriedades

eletrônicas dos filmes produzidos por MBE^{[2],[3],[4]} quanto para filmes produzidos por sputtering^{[5],[6]}.

Neste trabalho descrevemos um sistema de magnetron sputtering em rádio frequência (RF) construído especialmente para a produção de filmes de GaAs amorfo, e analisamos as propriedades ópticas dos filmes depositados em função da potência de RF utilizada e da pressão total na câmara. Investigamos também a influência da incorporação de hidrogênio no material.

2. DETALHES EXPERIMENTAIS

Um sistema de magnetron sputtering em RF foi projetado e construído, utilizando porta alvo, sistema de bombas, controle de pressão, gerador de RF, e casador de impedância comerciais. O sistema foi todo construído em aço inox, com vedação do tipo conflat, Fig. 1.

A câmara especialmente projetada para o sistema possui diâmetro de 350 mm, e abriga um porta alvo de 100 mm de diâmetro. A distância entre a superfície do alvo e os substratos foi mantida em 50 mm durante todas as deposições. O sistema permite controle automático de vazão de gás, da pressão total na câmara, e da potência de rádio frequência.



Figura 1- Sistema de RF magnetron Sputtering. Na foto são mostrados: Direita superior: quadro de controle e exaustão de resíduos tóxicos. Direita inferior: no interior do rack estão o casador de impedância (acima) e fonte de RF (abaixo). Esquerda Superior: Câmara de deposições.

Esquerda Inferior: no interior do rack estão os manômetros capacitivo e catodo frio (acima), válvula “throttle” e bomba turbo molecular.

* e-mail: jhdsilva@fc.unesp.br

Como alvo foi usada uma lâmina de GaAs monocristalino não dopado, de 100 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. Os gases utilizados foram argônio e hidrogênio (H_2). O hidrogênio foi acrescido à câmara de deposições mantendo as mesmas pressões totais e fluxos gasosos que nas deposições sem hidrogênio: nas deposições sem hidrogênio

um fluxo de argônio de 30 sccm foi utilizado, nas deposições com hidrogênio utilizamos um fluxo de 20 sccm de argônio e um fluxo de 10 sccm de hidrogênio. Um resumo das condições de deposição das principais amostras é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros de deposição. Temperatura do substrato $\sim 20^\circ\text{C}$. Pressões residuais de $\sim 5 \times 10^{-8}$ torr.

Amostra	Potência (W)	Dens. Pot. (mW/cm^2)	Fluxo Ar / H_2 (sccm)	Pres. Total (torr)	Espes. (nm)	Taxa Cresc. (nm/s)
GaAs SP05	30	400	30 / 0,0	1,50E-02	508	0,14
GaAs SP06	60	800	30 / 0,0	1,50E-02	491	0,41
GaAs SP07	30	400	30/ 0,0	4,50E-02	—	—
GaAsH SP09	30	400	20/10	1,50E-02	420	0,12
GaAsH SP10	60	800	20/10	1,50E-02	406	0,34
GaAsH SP12	30	400	20 / 10	4,50E-02	318	0,08
GaAsH SP13	30	400	20/10	1,50E-02	430	0,12
GaAsH SP14	45	600	20/10	1,50E-02	1300	0,11

A estabilidade e homogeneidade do plasma produzido no sistema é muito boa, não sendo notadas alterações do mesmo, a não ser nos 20 segundos iniciais nos quais o casador de impedâncias realiza o ajuste da potência de deposição. Após o ajuste, a oscilação da potência de plasma é menor que 1W, durante toda deposição.

A pressão residual mínima atingida foi menor que 3×10^{-8} torr, e a análise de gases residuais mostrou que o principal contaminante é água ($\sim 70\%$).

O processo de preparação dos filmes produz pequenas quantidades de arsina. Por este motivo foi necessária a instalação de sistema de detecção desse gás e de renovação automática da atmosfera da sala em caso de vazamento acidental. A indesejável contaminação do meio ambiente com a arsina expelida pelas bombas de vácuo durante as deposições foi evitada utilizando um forno na exaustão do sistema.

Os filmes foram caracterizados utilizando as técnicas de transmitância óptica (espectrofotômetro Perkin Elmer - Lambda 9), transmitância no infravermelho (Espectrofotômetro Nicolet - Magna 760), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X emitidos por dispersão de feixe eletrônico (EDX). As espessuras foram determinadas a partir dos espectros ópticos e também, através de medidas em um perfilômetro.

3. RESULTADOS

Os filmes produzidos apresentaram alta homogeneidade composicional e de espessura, e boas propriedades mecânicas: a interferência óptica não atenuada nas medidas realizadas comprova a excelente homogeneidade na espessura, dada a extensão do feixe utilizado (8×10

mm); a composição medida em diferentes pontos por EDX apresenta-se constante dentro da precisão utilizada (menos de 2%); as microscopias óptica e eletrônica indicam baixa taxa de “pinholes”. Essas características aplicam-se a filmes produzidos sobre ambos os substratos utilizados (sílica fundida e silício (100)).

Observamos que as taxas de deposição obtidas apresentam uma faixa de variação grande (entre 0,5 e 5,0 Angstroms/segundo) enquanto a potência utilizada varia entre 20 e 70W aproximadamente (numa área de alvo de 75cm^2), Fig.2.

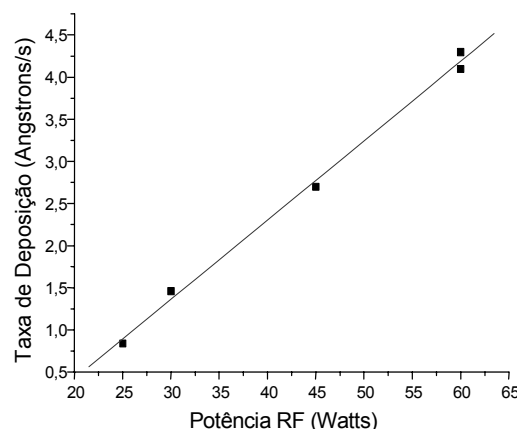


Figura 2 - Taxa de deposição em função da potência RF. Todas as amostras da figura foram depositadas utilizando argônio a $1,5 \times 10^{-2}$ torr. A linha representa uma regressão linear dos pontos.

Observamos ainda que existe um excelente grau de linearidade entre a taxa de deposição e a potência aplicada. Na Fig. 3 apresentamos as curvas de transmitância de filmes de a-GaAs, hydrogenados e não hydrogenados. As oscilações observadas nos espectros são devidas à interferência óptica no filme. Nota-se que as amostras não hydrogenadas apresentam maior absorção (menores transmitâncias médias) que as amostras hydrogenadas. As bandas de absorção vibracionais Ga-H ou As-H no infravermelho são apresentadas na Fig.4. O máximo da absorção encontra-se em torno de 2120 cm^{-1} .

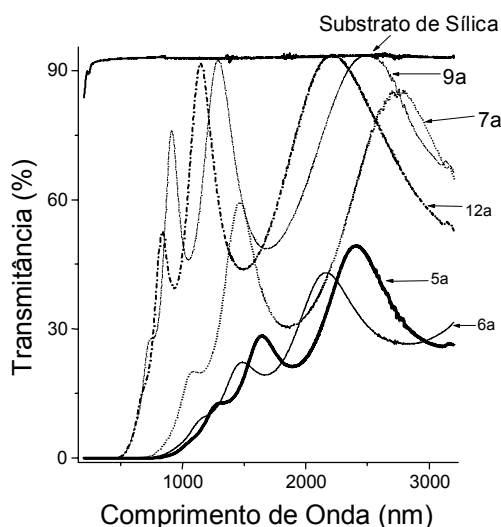


Figura 3 - Transmitância em função do comprimento de onda da radiação incidente.

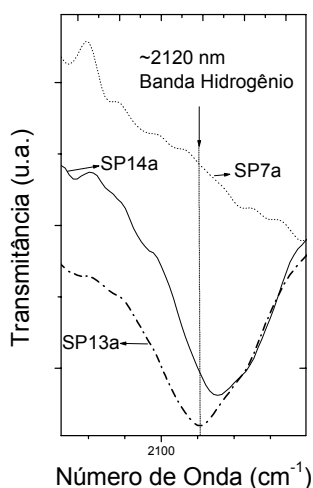


Figura 4 - Transmitância no infravermelho em função do número de onda da radiação incidente. Pode-se verificar claramente a banda devida às ligações As-H e Ga-H centradas em 2120 cm^{-1} . Para efeito de comparação incluímos o espectro de amostra não-hidrogenada, preparada em condições idênticas.

4. ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analizando as propriedades dos filmes obtidos, verificamos que a variação das potências de deposição no intervalo 30-60 W não altera significativamente as propriedades dos filmes de GaAs não hydrogenado, conforme podemos observar pela semelhança entre as curvas de transmissão das amostras 5a e 6a, ambas preparadas com pressão de argônio de $1,5 \times 10^{-2}$ torr, e potência de RF igual a 30 e 60 W, respectivamente. A modificação das propriedades ópticas é significativa entretanto quando a pressão total na câmara é aumentada para $4,5 \times 10^{-2}$ torr. Observamos na amostra 7a, que existe um aumento significativo no valor da transmitância sem uma diminuição significativa da espessura (Fig.3). Atribuímos essa modificação a um melhor ordenamento estrutural do filme 7a. O aumento da pressão na câmara pode ser entendido como responsável pelo ordenamento estrutural do material, se considerarmos dois fatores decorrentes do aumento da pressão: primeiramente o livre caminho médio do Ar^+ é reduzido com o aumento da pressão e consequentemente seu momento linear ao atingir o alvo é reduzido, produzindo átomos e íons ejetados de menor momento linear. Além desse efeito os átomos ejetados perdem uma maior proporção de seu momento ao colidir mais com os átomos do gás, antes de atingirem o substrato. O efeito resultante do aumento da pressão no plasma é portanto reduzir a energia com que os átomos de Ga e As chegam ao substrato, produzindo filmes com estrutura atômica mais ordenada. A melhora estrutural resultante é causada provavelmente pelo fato de que os átomos que chegam ao substrato ainda possuem energia cinética suficiente para apresentarem mobilidade na superfície do filme, mas não suficiente para produzir uma grande quantidade de defeitos estruturais.

Antes de analisar a influência do hidrogênio nos filmes de GaAs amorfo produzidos por sputtering, vamos discutir alguns resultados de outros grupos sobre a influência do hidrogênio em filmes de GaAs cristalino depositados por MBE. Um dos efeitos importantes da incorporação de H ao GaAs cristalino é a forte interação do H com os níveis de dopantes rasos (impurezas de Si, C, e outros), sendo praticamente inerte quando é incorporado ao GaAs não dopado^[4]. Usualmente a interação do H com as impurezas provoca um aumento da resistividade elétrica do material, a qual pode atingir valores maiores que $1 \times 10^7\ \Omega\cdot\text{cm}$ ^[7]. Esse procedimento tem sido usado para produção de uma larga variedade de dispositivos.

Além do efeito sobre as impurezas a presença de hidrogênio durante a deposição de filmes cristalinos também apresenta benefícios para o crescimento do GaAs cristalino. A qualidade dos cristais de GaAs crescidos por MBE e PECVD pode ser melhorada pela presença de hidrogênio durante as deposições^{[2],[3]}. Entretanto a melhora introduzida pelo hidrogênio é atribuída majoritariamente às diferentes reações produzidas na câmara e não à incorporação direta do H ao material^[4]. Nessas técnicas o crescimento ocorre geralmente em temperaturas acima de 400°C , contribuindo para a não incorporação do hidrogênio. Dessa maneira a influência

da incorporação de hidrogênio sobre filmes de GaAs cristalino crescidos epitaxialmente pode ser classificada como indireta.

No GaAs amorfo produzido neste trabalho a modificação observada na borda de absorção óptica pela hidrogenação é forte. Na Fig. 3, observamos que a absorção óptica é praticamente eliminada para comprimentos de onda na faixa entre 1000 nm e 3000 nm, o que é indicado pelo tangenciamento dos máximos de interferência ao espectro do substrato. Essa característica indica uma baixa densidade de defeitos que sofrem absorção que sofrem absorção óptica no interior do *gap* do material.

Além disso podemos observar na Fig.4 as bandas de absorção vibracionais no infravermelho, devidas às vibrações As-H e Ga-H (modo estiramento) em torno de 2120 cm^{-1} , comprovando a existência de ligações químicas do H com os átomos da matriz do GaAs amorfo.

Observamos que o efeito da hidrogenação sobre a transmitância óptica é mais forte que o efeito da pressão total na câmara. Na amostra 9a ($P_{\text{Ar}+\text{H}_2} = 1,5 \times 10^{-2}$ torr) o aumento da transmitância devido à hidrogenação é maior que o produzido na amostra 7a ($P_{\text{Ar}} = 4,5 \times 10^{-2}$ torr), pelo aumento da pressão total de argônio, em relação às amostras 5a e 6a, preparadas sem hidrogênio e sob pressões menores. Reforçando ainda mais esta afirmação, verificamos que o espectro da amostra 9a ($P_{\text{Ar}+\text{H}_2} = 1,5 \times 10^{-2}$ torr) é semelhante ao da amostra 12a ($P_{\text{Ar}+\text{H}_2} = 4,5 \times 10^{-2}$ torr) embora as pressões totais na câmara sejam diferentes, comprovando que o efeito do hidrogênio sobre os espectros ópticos supera os efeitos da variação da pressão total na câmara.

Pelos resultados observados propomos que a incorporação do hidrogênio ocorre diretamente na estrutura básica do GaAs produzindo GaAs amorfo hidrogenado (a-GaAs:H)^[8], de maneira semelhante ao silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) produzido por descarga luminescente ou sputtering, e diferente da observada no GaAs cristalino produzido por MBE e PECVD, ou seja no GaAs amorfo observamos que o efeito do H é direto, modificando a estrutura do material, e não indireto como ocorre na preparação de camadas monocristalinas.

Propomos que o efeito observado de redução da densidade de defeitos pela incorporação de hidrogênio ocorra por razões análogas às observadas para o silício amorfo hidrogenado: a ligação do hidrogênio a átomos de As ou de Ga permite uma relaxação da estrutura de ligações do material, diminuindo a desordem estrutural pela diminuição das flutuações nos ângulos e comprimentos de

ligação, e contribuindo consequentemente para a redução da densidade estados de defeitos no *gap*, resultando em melhora significativa da qualidade eletrônica dos filmes produzidos.

5. CONCLUSÕES

O sistema de RF magnetron sputtering construído permitiu a obtenção de filmes semicondutores de GaAs e GaAs:H amorfos com boa homogeneidade e boas propriedades ópticas.

Observou-se que a pressão de argônio durante as deposições influencia a absorção óptica das amostras não hidrogenadas. As amostras preparadas sob pressões maiores ($4,5 \times 10^{-2}$ torr) apresentaram menor densidade de defeitos (como indicado pela maior transmitância óptica).

Os filmes produzidos apresentam uma influência direta da incorporação de H sobre a estrutura do GaAs amorfo. A influência da incorporação de hidrogênio superou a da pressão total na câmara, no sentido que permitiu um aumento mais significativo da transmitância óptica no interior do *gap*, associada a uma diminuição da densidade de defeitos a nível atômico no material, e a uma melhora das suas características semicondutoras.

Agradecimentos: Agradecemos à Fapesp e à Fundunesp pelo financiamento da pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

1. YOO, B.S.; CHU, H.Y.; PARK, H.H.; LEE, H.G.; LEE, J. , IEEE J. Quantum Electronics 33 (1997) 1794.
2. CALAWA, A.R., Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 1020.
3. KOPEV, P.S.; IVANOV, S.V.; YEGOROV, E.A.; UGLOV, D.Y., J. Cryst. Growth 96 (1989) 533.
4. SCHUBERT, E.F., *Doping in III-V Semiconductor*. Cambridge University Press, Cambridge, Inglaterra, 1993. 606 p.
5. PAUL, W.; MOUSTAKAS, T.D.; ANDERSON, D.A.; FREEMAN, E., Proceedings of the 7th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Edinburg, 1977, p.467.
6. MURRI, R.; SCHIAVULLI, L.; PINTO, N.; LIGONZO, T., J. Non-Crystalline Solids **139** (1992) 60.
7. STEEPLES, K.; DEARNALEY, G.; STONEHAM, A.M., Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 931.
8. Efeito semelhante foi observado anteriormente por Paul et al, Ref.5 e Murri et al., Ref.6.