FORMAÇÃO DE SILICETOS DE PLATINA EM LIGAS DE SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO

C.Gatts, W.Losch [1]
W.Beyer, H.Wagner [2]

[1] LEMI/COPPE/UFRJ
C.P. 68505
21945 Rio de Janeiro

[2] ISI/KFA-Jülich
R.F.Alemanha

RESUMO

A formação de silicetos de platina em ligas de silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), mais especificamente carbetos (a-Si:C:H) e nitretos (a-Si:N:H), foi estudada por intermédio da espectroscopia de elétrons Auger. Os tratamentos térmicos a vácuo a que foram submetidas as amostras foram tais que não somente permitissem a completa reação dos filmes de platina, formando $Pt_2Si_{1-x}Y_x$, como também propiciassem o aparecimento de outras fases mais ricas em silício, como $PtSi_{1-x}Y_x$. Os filmes de a-Si:C:H mostraram este tipo de comportamento, mas os de a-Si:N:H apenas apresentaram a primeira fase, com o nitrogênio se concentrando exclusivamente na camada de liga não reagida, ao contrário do carbono, que foi observado na camada de siliceto.

1. INTRODUÇÃO

As ligas de silicio amorfo hidrogenado em geral, e os carbetos (a-Si:C:H) e nitretos (a-Si:N:H) em particular, vêm despertando crescente interesse de diversos laboratórios de pesquisa devido à sua larga aplicabilidade nas áreas de ótica e de desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. Como exemplo de aplicação pode-se citar seu uso como janelas óticas em células solares tipo PIN, uma vez que com seu "gap" ótico elevado e facilmente variável tende a reduzir as absorções na superfície e reflexões nas interfaces, além de contribuir para incrementar a transmissividade da camada P, o que acaba por aumentar a eficiência de conversão fotovoltaica da célula.

Por outro lado, as caracteristicas da interface metal/semicondutor são de fundamental importância para o comportamento dos contatos em dispositivos eletrônicos.

Motivados por um e por outro, buscamos estudar o comportamento dos contatos Pt/a-Si:N:H e Pt/a-Si:C:H no que se refere às características químicas das interfaces, após as amostras serem submetidas a diversas condições de tratamento térmico. Neste trabalho, mostramos os resultados obtidos até o presente momento.

2. EXPERIMENTAL

Os filmes de carbeto (a-Si:C:H) e nitreto (a-Si:N:H) de silicio amorfo hidrogenado foram produzidos pelo método de deposição por descarga luminescente, através da decomposição de misturas do gás silano (SIH_4) com etileno (C_2H_4) e amônia (NH_3), respectivamente, na proporção 1:1. As deposições foram realizadas a uma temperatura de 250°C sobre substratos de silício cristalino (100), com os filmes apresentando espessuras da ordem de 4500 Å.

Sobre as ligas foram depositadas, à temperatura ambiente, camadas de platina com espessuras variando de 1000 a 2000 Å. Para tanto, foi empregado o método de evaporação por feixe de elétrons, tomando-se, ainda, o cuidado de manter o intervalo (entre as deposições sempre inferior a 10 minutos), de modo a evitar a oxidação da interface.

As amostras foram analisadas, anterior e posteriormente a tratamentos térmicos em vácuo (melhor que 0.1 militorr), por espectroscopia de elétrons Auger (AES) em um sistema SAM 590A da Perkin Elmer. As técnicas de análise empregadas foram a construção de perfis composicionais em profundidade convencionais e a realização de varredura de linha na borda da cratera produzida por "sputtering" com íons de argônio. Esta última técnica se reveste de particular importância na investigação das características de interfaces, posto que as dimensões laterais de uma cratera deste tipo (ϕ~1mm) são muito maiores que sua profundidade (<1μm), o que implica em uma substancial melhora da resolução em profundidade, que pode chegar a valores próximos a 20 Å [1,2]. Os parâmetros típicos utilizados foram 3 kV, 5μAcm² para o feixe de elétrons e 2kV, 20μAcm² para o de íons.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Em trabalhos anteriores [3,4], estudamos a formação inicial de silicetos

em a-Si:H e a-Si:C:H. As reações interfaciais foram estudadas por meio de perfis convencionais por AES e por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS). Na Figura 1 são mostrados perfis AES típicos para amostras de carbeto antes e após tratamento térmico, estando a camada de siliceto (admitida como $Pt_2Si_{1-x}C_x$) identificada. Os perfis SIMS mostraram que o hidrogênio presente nas amostras tende a se concentrar nas interfaces metal/siliceto e metal/silício amorfo (ligas), formando uma espécie de barreira à reação das camadas. Entretanto, constatou-se também uma forte influência da microestrutura do filme amorfo na cinética de formação de siliceto, que acabava por ser o fator determinante do favorecimento/inibição da reação.

Em vista disso, é de se esperar que as ligas de silício amorfo hidrogenado, que se caracterizam por apresentar uma elevada densidade de defeitos [5,6], tenham maior facilidade para reagir formando siliceto do que o a-Si:H depositado nas mesmas condições. Este fato, explicitado em gráfico na Figura 2, foi observado por Beyer e colaboradores para o a-Si:C:H [4].

A Figura 3, uma varredura de linha por AES, mostra outra característica interessante do carbeto: o surgimento de uma segunda fase de siliceto admitida por nós como sendo $PtSi_{1-x}C_x$. Vale a pena ressaltar, também que o carbono está presente na camada reagida. Entretanto, não se pode depreender por AES se este carbono está ligado à platina e/ou silício ou se está simplesmente dissolvido nestas camadas.

Estudos semelhantes foram desenvolvidos para o a-Si:N:H, encontrando-se qualitativamente, os mesmos resultados obtidos para o C no que se refere ao favorecimento à formação de siliceto. No entanto, o estudo do efeito da variação de temperatura de tratamento sobre a formação de siliceto mostrou características únicas, como pode ser observado na Figura 4. Primeiramente, o nitrogênio não se encontra presente na região do siliceto, acumulando-se na camada não reagida. A figura sugere ainda uma não uniformidade composicional da liga em termos de profundidade, independentemente de tratamento térmico, uma vez que mesmo a amostra não tratada apresenta esta característica. Este fato, que indica uma variação na taxa de incorporação de nitrogênio na liga durante a deposição do filme, foi também observada para o carbono por espalhamento de Rutherford (RBS). Finalmente, não se observou, ao contrário do caso do a-Si:C:H, o aparecimento de fase alguma diferente daquela formada inicialmente.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, verificamos que, a pesar da existência de um acúmulo de hidrogênio nas interfaces metal/siliceto / silício amorfo hidrogenado (ligas) que, a priori, funcionaria como barreira à reação entre as camadas, o efeito estrutural é dominante. Com isso, a formação de silicetos em ligas de silício se dá mais facilmente que para filmes de a-Si:H puro depositado nas mesmas condições. Além disso, verificamos que, ao contrário do que acontece com o nitrogênio, o carbono pode ser encontrado na camada reagida, além do siliceto de platina formado a partir da liga contendo este elemento apresentar a formação de uma fase rica em silício a temperaturas mais elevadas, fato não observado para o a-Si:N:H. Foi observada também uma possível não-uniformidade na incorporação dos elementos de liga durante a deposição dos filmes que, por estar fora do escopo deste trabalho, será tema de futuras investigações.

AGRADECIMENTOS

Somos gratos à FINEP, CNPq, FAPERJ e KFA (Alemanha) pelo suporte financeiro à realização deste trabalho. Agradecemos, também, ao Dr. Fernando Lázaro Freire Jr., da PUC-RJ, pela realização de análises por RBS de nossos filmes.

5. BIBLIOGRAFIA

[1] N.J. Taylor , J.S. Johannessen, W.E. Spicer; Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 497-499.

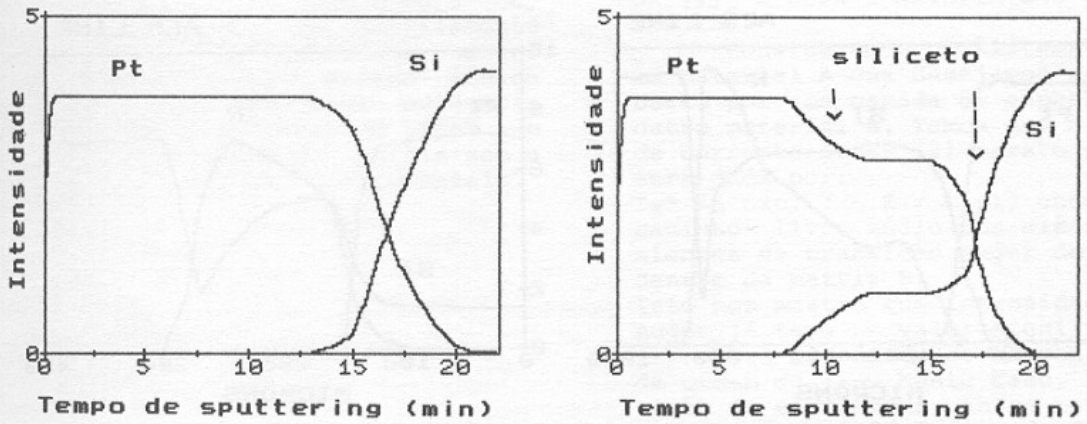
[2] A. Zalar, S. Hofmann; Surf. Interf. Analysis 2 (1980) 183-187.

[3] H. Wagner, W. Beyer, C. Gatts, W.Losch; Proc. 7th. Photovoltaic Solar Energy Conference, Sevilha, 1986.

[4] W. Beyer, C. Gatts, J. Herion, H.Wagner, W. Losch; J. Non-Cryst. Solids 97/98 (1987) 951.

[5] W. Beyer, et al.; J. Non-Cryst. Solids 90 (1987) 275-282.

[6] H. Stätzel; J. Non-Cryst. Solids 90 (1987) 267-274.



(a) (b)

Figura 1: Perfis composicionais em profundidade para amostras de Pt/a-Si:C:H como depositada (a) e após 1 hora a 250°C (b). Para maior clareza a linha de carbono foi omitida.

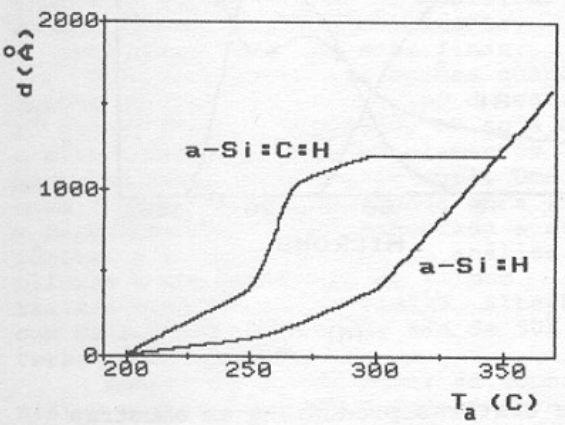


Figura 2: Espessura da camada de silicẽto formada após tratamentos térmicos de 1 hora em função da temperatura. O patamar observado para amostras de a-Si:C:H indica que o filme de platina reagiu completamente.

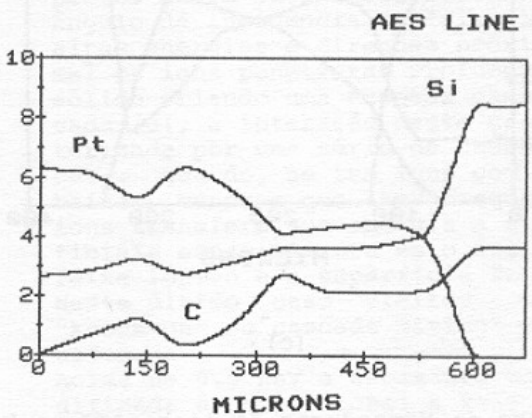


Figura 3: Varredura de linha AES na borda da cratera produzida em uma amostra Pt/a-Si:C:H tratada por 1 hora a 400°C.

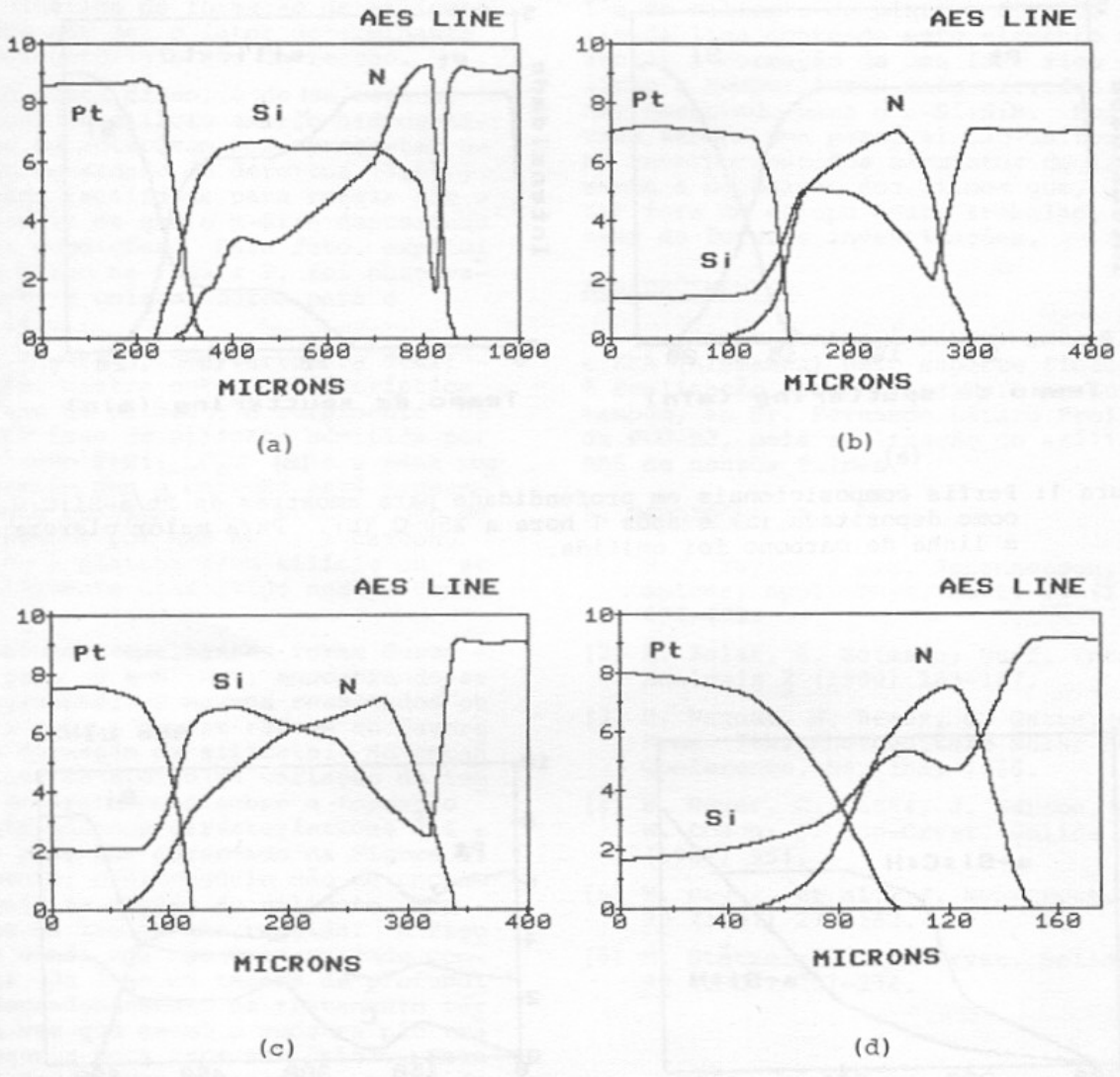


Figura 4: Varreduras de linha AES na borda de crateras produzidas em amostras Pt/a-Si:N:H (a) como depositada; (b) tratada por 1 hora a 315°C; (c) 2 horas a 315°C e (d) 1 hora a 400°C.