

Internet Electronic Journal Nanociencia et Moletrónica

Octubre 2004, Vol. 2; N°2, págs. 311-325

Estudo e Modelamento da Refletividade de Heteroestruturas Nanométricas Semicondutoras Amorfas por Difração de Raios-X

E. L. Zeballos-Velásquez*

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, P.O. Box 66318, 05389-970 São Paulo, S.P., Brasil
e-mail: elzeve@hotmail.com

recibido: 3 de Octubre 2004

revisado: Octubre 2004

publicado: Octubre 2004

Citation of the article:

E. L. Zeballos-Velásquez “ Estudio e Modelamento da Refletividade de Heteroestruturas Nanométricas Semicondutoras Amorfas por Difração de Raios-X ”, Internet Electrón. J. Nanocs. Moletrón. 2004, 2(2), 310-324

<http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx>

Copyright © 2004 BUAP

**Estudo e Modelamento da Refletividade de
Heteroestruturas Nanométricas Semicondutoras Amorfas por
Difração de Raios-X**

E. L. Zeballos-Velásquez*

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, P.O. Box 66318, 05389-970 São Paulo, S.P., Brasil
e-mail: elzeve@hotmail.com

recibido: agosto 2004

revisado: agosto 2004

publicado: Octubre 2004

Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 2004, (2),2,pags. 311-325

<http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx>

Estudio y Modelamiento de la Reflectividad de Heteroestructuras Semicondutoras Amorfas por Difracción de Rayos X

E. L. Zeballos-Velásquez
Universidad Nacional del Callao
Facultad de Ciencias Naturales y Matemática
Lima, Perú
e-mail: elzeve@hotmail.com

Resumen

La utilización de películas delgadas en la producción de dispositivos fotovoltaicos y sensores es muy explotada. El descubrimiento de heteroestructuras semicondutoras de alta calidad crecidas con materiales amorfos abrió nuevas perspectivas a la investigación de mecanismos de crecimiento de películas. Estas estructuras son formadas por capas de materiales diferentes y depositadas alternadamente. La información de la estructura de estos sistemas es de fundamental importancia porque los espesores nominales de las capas, de magnitudes nanométricas, varían con el proceso de su crecimiento y porque la calidad de las interfaces interfiere en la obtención de efectos cuánticos en dispositivos de pozos cuánticos. La difracción de rayos X nos permite investigar la periodicidad de estos sistemas, la calidad del material producido en relación a la formación de las interfaces y a la inhomogeneidad en el espesor de las capas. En este trabajo presentamos los resultados de estudios de heteroestructuras de semiconductores amorfos, crecidas por la técnica de "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" (PECVD). La difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXRD) fue la técnica usada para estudiar las propiedades estructurales de estos sistemas. Fueron desarrollados modelos teóricos de simulación de las intensidades difractadas.

Palabras llave: Difracción de rayos X; heteroestructuras; semiconductores amorfos.

1 Introdução

Heteroestruturas podem ser formadas a partir da combinação em camadas de materiais diferentes, como mostramos na figura 1, o que dá origem a uma periodicidade na densidade eletrônica. Estes sistemas de multicamadas, quando crescidos com uma periodicidade que vai de unidades a dezenas de nanômetros (nm), funcionam como eficientes difratores de raios-X.

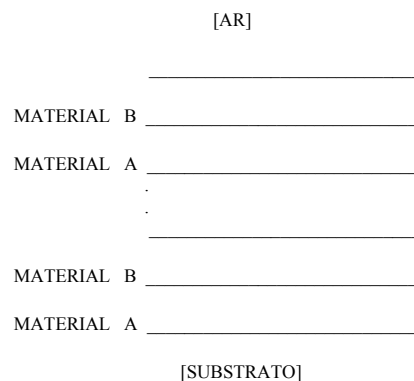


Figura 1. Heteroestrutura formada por bicamadas de materiais A e B.

As multicamadas, em função do método de preparação podem ser: monocristalinas, policristalinas e amorfas ou amorfo-hidrogenadas. Todas têm uma ordem de curto alcance. A diferença está na ordem de longo alcance, que no caso de material amorfo, inexistente. Nos filmes amorfos, uma ordem de curto alcance é observada devido às ligações químicas [1]. A ordem de curto alcance é responsável por várias características do material, por exemplo, suas propriedades semicondutoras.

As heteroestruturas amorfas reúnem vantagens interessantes que têm estimulado sua aplicação na fabricação de dispositivos semicondutores. Muitas combinações de materiais diferentes podem ser obtidas sem restrição imposta aos parâmetros de rede, pois estas estruturas apresentam homogeneidade no plano horizontal e uma periodicidade na direção perpendicular ao substrato [2-7], exatamente as características que são registradas nos difratogramas de raios-X. Em particular, heteroestruturas de semicondutores como a-Si:H/a-Ge:H têm sido muito pesquisadas [8-13]. Estes sistemas, como muitos outros, são fabricados por técnicas de PECVD (*Plasma Enhanced CV*, também conhecida como descarga luminescente, *glow discharge*), e bombardeio com feixe de íons (*ion-beam sputtering*), sendo usados na fabricação de dispositivos eletrônicos, sistemas ópticos e células solares, dentre outras aplicações [1,14-21].

As propriedades destes materiais são fortemente dependentes das condições de deposição e da presença ou não de hidrogênio ou outros elementos, durante o processo de crescimento. Neste trabalho investigamos estruturas de multicamadas amorfas de a-Si:H/a-Ge:H crescidas por descarga luminescente com plasma de radio frequência (*rf-glow discharge*). A técnica básica de análise das amostras produzidas é a difração de raios-X a baixo ângulo, com geometria de reflexão θ - 2θ (*SAXRD*), devido à condição de difração ser satisfeita para ângulos pequenos ($0,3^\circ \leq 2\theta \leq 5^\circ$) quando os períodos das multicamadas variam entre 2 e 25 nm, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$. Os períodos obtidos a partir dos dados de difração de raios-X são comparados com os valores calculados a partir das taxas de deposição dos reatores e com medidas em perfilômetros. Com base nos resultados experimentais, elaboramos o modelamento da refletividade a partir da teoria dinâmica da difração de raios-X, considerando os limites aplicáveis às amostras analisadas, incluindo efeitos de interface e de inhomogeneidade na distribuição das espessuras.

2 Modelamento da refletividade

A multicamada é uma estrutura formada por, pelo menos, dois tipos de materiais, A e B, arranjados alternadamente em camadas de espessuras d_A e d_B , respectivamente. A estrutura é periódica na direção perpendicular às camadas (direção z), com período $d = d_A + d_B$. O material da camada é caracterizado pelo índice de refração

$$\eta = 1 - \delta - i\beta \quad (1)$$

onde δ e β são a parte real e imaginária do índice de refração, respectivamente.

Os raios-X de comprimento de onda λ , incidem nos planos fazendo um ângulo θ e são espalhados pelos átomos das camadas. Segundo a dinâmica de difração, no ângulo θ_m dado pela relação de Bragg corrigida por refração para $\beta \ll \delta \ll 1$, na forma [22]

$$m\lambda = 2d \left[1 - \frac{\delta}{(\sin\theta_m)^2} \right] (\sin\theta_m) \quad (2)$$

(onde m é a ordem da reflexão), as ondas se somam em fase, produzindo um máximo de difração. A refletividade \mathfrak{R} dos raios-X de um sistema de n camadas, incluindo o substrato e o ar como condições de fronteira, é calculada usando os coeficientes de Fresnel (R_n):

$$\mathfrak{R} = \frac{I(\theta)}{I_0} = |R_n|^2$$

onde $I(\theta)/I_0$ é a razão das intensidades da onda incidente, I_0 , e refletida, $I(\theta)$.

A partir da avaliação das medidas de SAXRD e de varios modelos da refletividade, escolhimos um modelo com interface Gaussiana considerando os efeitos produzidos por mistura dos materiais, variação na espessura das camadas e rugosidade que afetam a refletividade. Neste modelo [23] estes efeitos são separados, possibilitando uma avaliação mais precisa destas irregularidades estruturais.

Primeiramente, individualizamos o efeito de mistura dos materiais considerando uma terceira camada formada por esta mistura (figura 2). Isto é indicado quando a espessura da interface, d_{INT} , é da ordem de grandeza da espessura das camadas individuais, d_i , pois as intensidades relativas são consideravelmente afetadas. O período do sistema é $d = d_A + d_B + d_{INT}$. Para o tratamento computacional desdobramos a interface segundo a sequência mostrada na figura: material A/mistura (AB)/material B/mistura (AB).

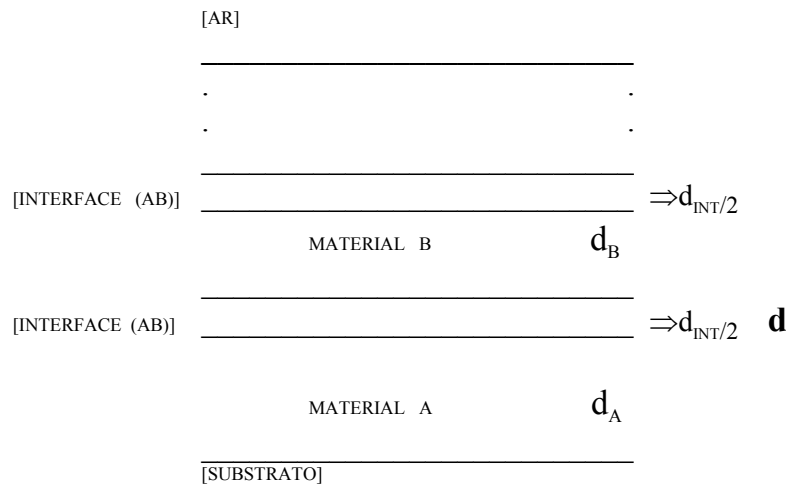


Figura 2 Sistema de tricamadas, onde a interface AB é formada pela mistura dos materiais das camadas A e B.

Uma segunda modificação é introduzida para produzir uma variação aleatória na espessura das camadas (VAR). Neste trabalho, os números aleatórios são gerados pela função RAN do sistema VAX/VMS (Versão V4.3). Este gerador é do tipo congruencial multiplicativo

$$y_{i+1} = A(y_i) + C \text{ [Mod}(M)]$$

onde M é o período do gerador; A , C , y_1 são inteiros positivos menores que M , e y_0 é o valor inicial (“semente”). Na função RAN, o gerador usa o algoritmo

$$\text{SEED} = 6909 * \text{SEED} + 1 \text{ (MOD } 2^{**}32)$$

com uma sequência uniforme no intervalo (0,1). Desta forma, a espessura de cada camada terá uma flutuação de $d_i \pm \text{VAR}$. Adicionalmete, incorporamos ao modelo outros efeitos que também alteram a refletividade, como o efeito do feixe direto (FD) e o “background” (BG); o primeiro diminui seu efeito com o aumento do ângulo de incidência. Com todos estes fatores incluídos, a refletividade resultante é calculada da relação

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R} * (\text{FD}) + (\text{BG}) \quad (3)$$

e $\text{FD} = y_1 / \theta$, onde y_1 é um parâmetro positivo e θ é o ângulo de incidência dos raios-X.

3 Preparação das amostras

As heteroestruturas foram preparadas usando um reator de descarga luminescente controlado por computador [24]. As estruturas foram obtidas por decomposição de plasma de misturas apropriadas de gases de silano (SiH_4) e germano (GeH_4) dentro da câmara de descarga, operando a uma potência rf de 40 mW/cm^2 e com uma temperatura de substrato de 200°C . As camadas foram depositadas alternando periodicamente a composição do gás na câmara, sem extinguir o plasma. Para minimizar a contaminação devido ao tempo de residência (3s) dos gases na câmara de descarga, um plasma de Ar^+ foi mantido durante 15s depois da deposição de cada camada. Na tabela 1 mostramos os valores esperados das espessuras e os tempos de deposição para cada material. A taxa média de deposição, $\bar{g} = 0,108 \text{ nm/s}$, foi estimada do período e do tempo de deposição.

AMOSTRA	d_{Si} (nm)	d_{Ge} (nm)	d (nm)
AM1	12,2(122")	9,8(82")	22,0
AM2	6,1 (61")	4,9(41")	11,0
AM3	4,3 (43")	3,4(28")	7,7
AM4	1,2 (12")	1,0(8")	2,2

Tabela 1. Espessura de camada individual ($d_{\text{Si}}, d_{\text{Ge}}$) e período (d) estimados de depósitos de filmes grossos. Os números em parênteses são os tempos de deposição.

4 Resultados e conclusões das medidas da refletividade

As medidas foram feitas com radiação monocromatizada de $\text{CuK}\alpha$, a baixo ângulo, com geometria θ - 2θ e varredura por passo, no intervalo angular (2θ) de $0,2^\circ$ a $6,0^\circ$. A espessura das camadas individuais e o período das multicamadas estimadas das taxas de crescimento de filmes grossos são mostradas na tabela 1. Os valores esperados são comparados com os resultados das medidas SAXRD que apresentamos na tabela 2.

Tabela 2. Espessura de camada individual ($d_{\text{Si}}, d_{\text{Ge}}$), espessura da interface (d_{INT}), período (d) e taxa média de deposição (\bar{g}) obtidos de medidas SAXRD. Amostra AM2/S com substrato de silício cristalino.

AMOSTRAS	d_{Si} (nm)	d_{Ge} (nm)	d_{INT} (nm)	d (nm)	\bar{g} (nm/s)
AM1	13,0	9,3	1,6	23,9±0,8	0,117
AM2	6,4	4,4	1,6	12,4±0,4	0,122
AM2/S	6,3	4,4	1,6	12,3±0,1	0,121
AM3	5,8	2,9	1,6	10,3±0,1	0,145
AM4	1,7	0,5	1,6	3,8±0,1	0,190

Duas amostras idênticas (AM2 e AM2/S) foram preparadas, uma sobre substrato de vidro e outra sobre c-Si para estudar o efeito do substrato no processo de crescimento. Na determinação dos períodos, através da relação de Bragg corrigida por refração (equação 2), levamos em conta uma interface de espessura d_{INT} . O valor desta espessura é estimada da relação corrigida para as taxas de crescimento [7]

$$\bar{g} = \frac{g_{\text{Si}} + r g_{\text{Ge}}}{1 + r} + \frac{d_{\text{INT}}}{t_{\text{Si}} + t_{\text{Ge}}} \quad (4)$$

onde g_{Si} , g_{Ge} , t_{Si} e t_{Ge} são as taxas de crescimento e os tempos de deposição das camadas de Si e Ge, respectivamente e r é a razão entre as espessuras das camadas de Si e Ge. Com as taxas de deposição \bar{g} determinadas por raios-X (tabela 2), graficamos \bar{g} vs. $1/(t_{\text{Si}} + t_{\text{Ge}})$ e obtemos o valor médio para d_{INT} .

Nós determinamos uma interface de $1,6 \pm 0,1$ nm de largura. Desta forma o período está constituído pelas camadas de Si, Ge e a interface, i.e. $d = d_{Si} + d_{Ge} + d_{INT}$. A espessura d_{Ge} corresponde ao valor esperado diminuído em 0,5 nm. O valor para d_{Si} é estimado da relação anterior, $d_{Si} = d - d_{Ge} - d_{INT}$.

Nas figuras 3 a 6 apresentamos os diagramas SAXRD das amostras de a-Si:H/a-Ge:H investigadas.

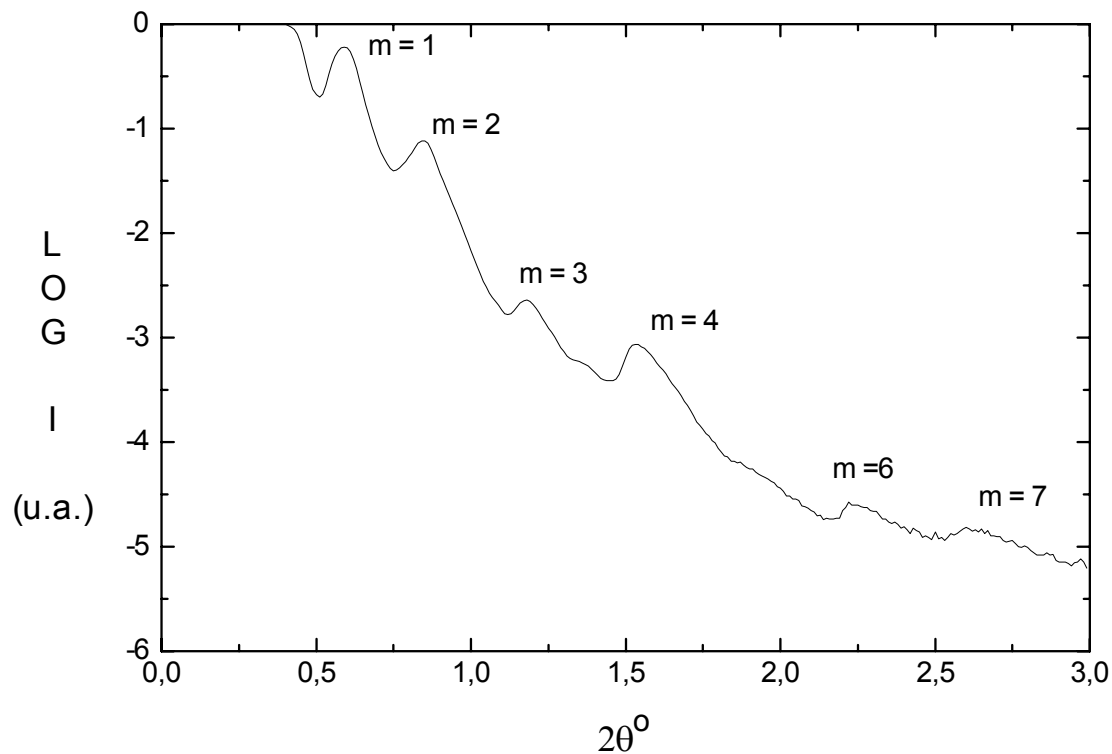


Figura 3. Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra AM1.

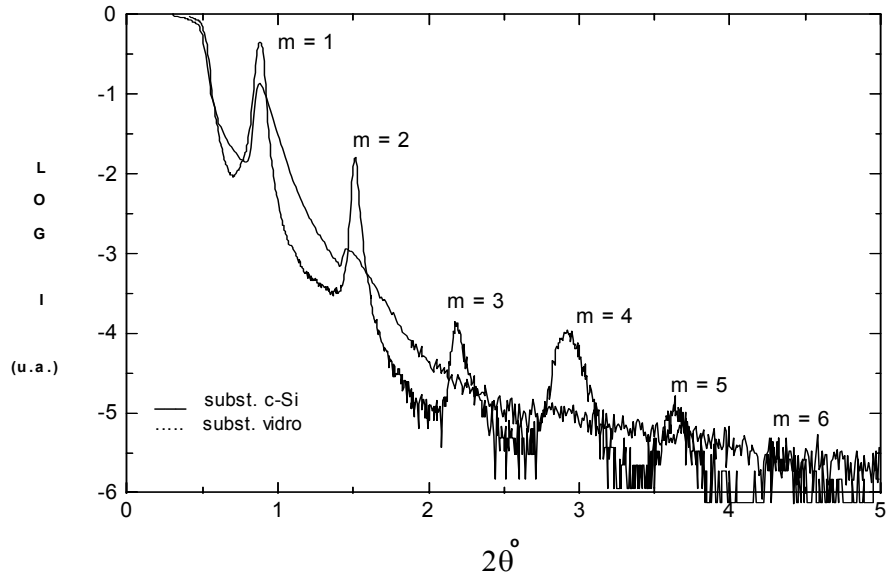


Figura 4. Espectro de raios-X a baixo ângulo das amostras AM2 e AM2/S: (•) com substrato de vidro e (-) com substrato de c-Si.

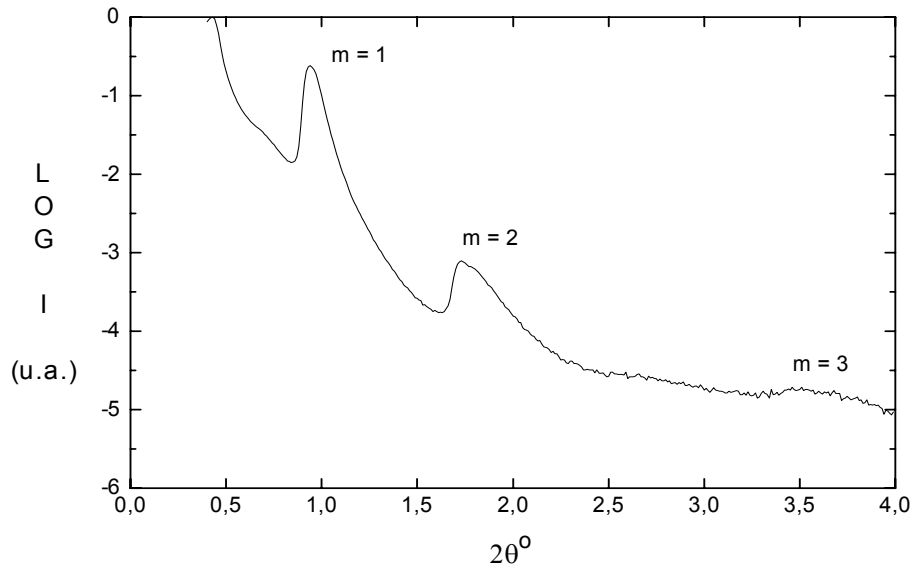


Figura 5. Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra AM3.

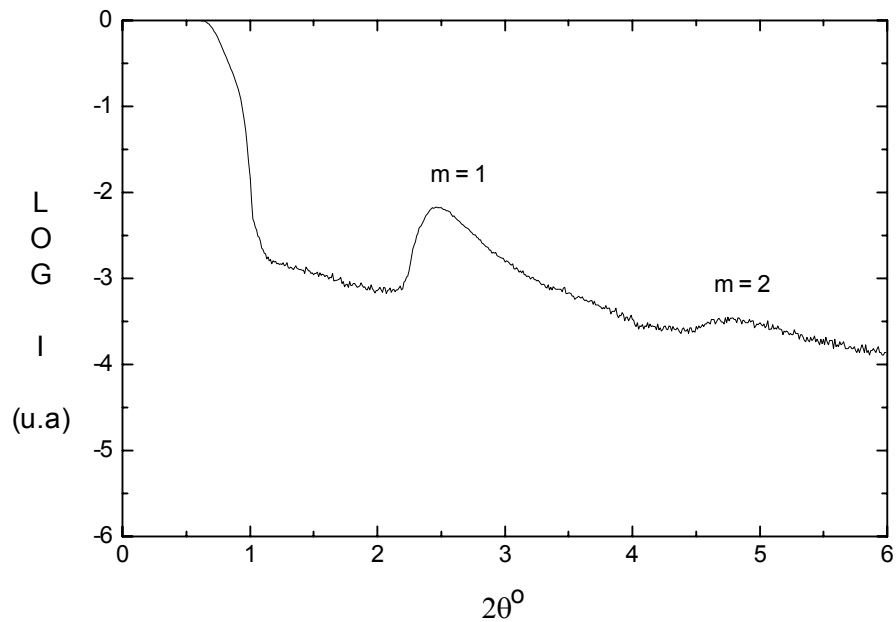


Figura 6. Espectro de raios-X a baixo ângulo da amostra AM4.

A comparação entre estes difratogramas mostra que quanto menor o período da multicamada, a largura do pico é maior. No caso de períodos menores que 12.3 nm (figuras 5 e 6), a espessura da interface é da ordem da espessura das camadas individuais, o que produz a diminuição da intensidade das reflexões, o alargamento dos picos de difração e a ausência de reflexões de ordem mais alta. O contraste da densidade eletrônica dos materiais componentes da multicamada, visto pelos raios-X, fica comprometido acarretando os efeitos acima mencionados.

Na figura 4 comparamos o difratograma da amostra AM2 crescida sobre vidro, com aquele da amostra AM2/S crescida sobre silício cristalino. A presença de picos de mais alta ordem e intensidades maiores no segundo difratograma são evidências da melhor periodicidade e da interface mais abrupta desta amostra. Dos resultados das medidas SAXRD concluímos que as propriedades estruturais das multicamadas são afetadas pela rugosidade do substrato no que diz respeito à periodicidade e à qualidade de interface abrupta.

5 Resultados e conclusões do modelamento da refletividade.

A seguir apresentamos um conjunto de simulações da refletividade de raios-X da amostra AM2/S crescida sobre silício cristalino. As simulações estão baseadas nos modelos teóricos elaborados segundo a teoria dinâmica da difração de raios-X e adequados aos casos reais dos nossos resultados SAXRD. As simulações foram combinadas com processos de ajuste (*fitting*) que dão uma estimativa dos parâmetros da heteroestrutura, como as constantes ópticas δ e β dos materiais amorfos. As comparações sucessivas da refletividade experimental, primeiro com os modelos de estruturas de bicamadas e logo com aquele de tricamadas, incluindo os diferentes efeitos que influenciam a difração dos raios-X, confirmam a validade do modelo escolhido para a amostra analisada.

Esta simulação está baseada no esquema onde os efeitos produzidos pela mistura dos materiais, variação na espessura das camadas e rugosidade são separados. Aqui, a interface, constituída pela mistura dos materiais, é considerada como uma camada independente, de espessura d_{INT} por período.

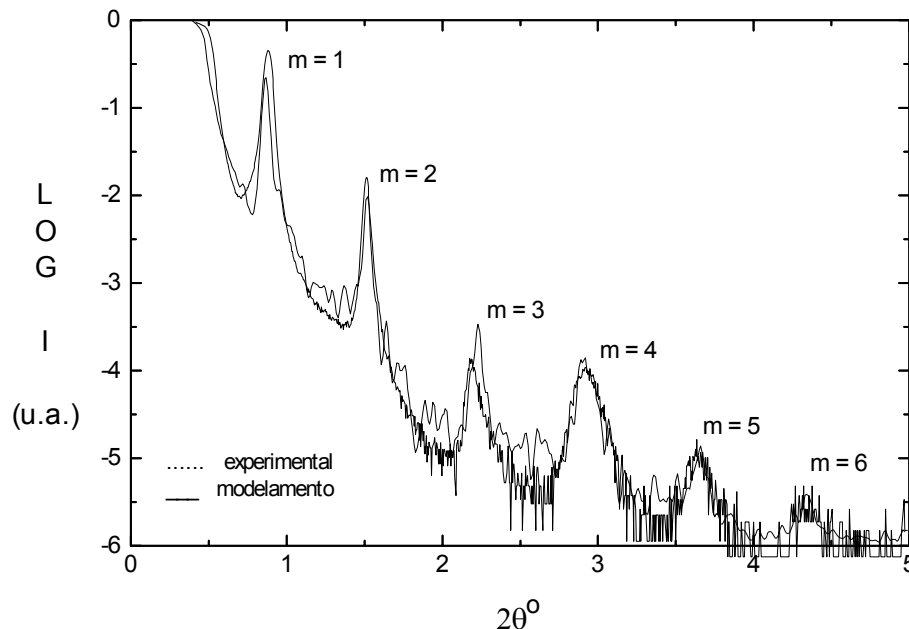


Figura 7. Modelamento da refletividade incluindo uma variação aleatória de $\pm 0,3$ nm na espessura das camadas individuais.

Este modelo é melhorado incluindo uma variação aleatória na espessura das camadas; esta variação aleatória alarga os picos e diminui as intensidades. Desta forma, mistura de materiais, rugosidade e variação aleatória mostram seu efeito separadamente.

Foram feitas uma seqüência de ajustes dos resultados experimentais, incluindo os efeitos de feixe direto e “background”, bem como os outros fatores mencionados acima. Do ajuste obtivemos valores estimados para a rugosidade (0,5 nm) e para as constantes ópticas dos materiais amorfos que mostramos na tabela 3. Na base do resultado dos ajustes foram feitas as simulações considerando adicionalmente uma variação aleatória na espessura das camadas. Os resultados são mostrados na figura 7 para uma variação de $\pm 0,3$ nm e uma rugosidade de 0,5 nm.

CAMADAS	δ ($\times 10^{-6}$)	β ($\times 10^{-7}$)
Subtrato (c-Si)	6,14	1,73
a-Si	7,32	1,76
Si-Ge (interface)	7,93	2,98
a-Ge	11,20	4,97

Tabela 3. Constantes ópticas (δ, β) dos materiais amorfos usadas no modelo de tricamadas da amostra AM2/S.

A incorporação da interface como uma terceira camada influencia as intensidades relativas das reflexões; a rugosidade é outro fator que diminui drasticamente a intensidade das reflexões, principalmente para ordens altas. A variação aleatória na espessura das camadas produz picos mais largos e de menor intensidade, aproximando mais o espectro calculado teoricamente ao experimental. Se a este conjunto de fatores incorporamos os efeitos de feixe direto e de “background” que diminui as intensidades, assim como os valores das constantes ópticas dos materiais amorfos, obtemos uma melhor concordância entre os resultados experimentais e a simulação teórica, como vemos na simulação da figura 7. O alargamento dos picos e a diminuição das intensidades se devem ao efeito da variação aleatória das espessuras. Desta forma fica evidente a influência, por separado, de todos os efeitos considerados na simulação da refletividade experimental.

Na discussão anterior, a comparação das intensidades relativas das reflexões experimentais e teóricas é usada como parâmetro para verificar a validade do modelo proposto. Entre as principais conclusões que deduzimos desta discussão, resumimos as seguintes :

Os resultados teóricos da amostra AM2/S mostraram que para espessuras de interface da ordem da espessura das camadas individuais é necessário separar a influência da mistura dos materiais, rugosidade e alteração da periodicidade de forma a alcançar um melhor acordo com os dados experimentais.

O modelamento confirmou a influência de outros fatores que modulam as intensidades relativas das reflexões, como o efeito de feixe direto, “background” e as constantes ópticas dos materiais amorfos.

6 Referências

- [1] Amorphous Semiconductors, Topics in Applied Physics. Vol.36.
- [2] B. Abeles e T. Tiedje, Phys. Rev. Lett. 51, 2003 (1983).
- [3] J. Kakalios, H. Fritzsche, N. Ibaraki e S.R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids 66, 339 (1984).
- [4] T. Tiedje, B. Abeles, P.D. Persans, B.G. Brooks e G.S. Cody, J. Non-Cryst. Solids 66, 345 (1984).
- [5] B. Abeles, T. Tiedje, K.S. Liang, H.W. Deckman, H.C. Stasiewski, J.C. Scalapin e P.M. Eisenberger, J. Non-Cryst. Solids 66, 351 (1984).
- [6] P.V. Santos, M. Hundhausen e L. Ley, Phys. Rev. B33, 1516 (1986).
- [7] P.V. Santos e L. Ley, Phys. Rev. B36, 3325 (1987).
- [8] P.V. Santos, M. Hundhausen, L. Ley e C. Viczian, J. Appl. Phys. 69, 778 (1991).
- [9] H. Muneoka e H. Kukimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 22, L544 (1983).
- [10] S. Nishikawa, H. Kakinuma, H. Fukuda, T. Watanabe e K. Nihei, J. Non-Cryst. Solids 77&78, 1077 (1985).
- [11] S. Nishikawa, H. Kakinuma, T. Watanabe e K. Nihei, Jpn. J. Appl. Phys. 25, 1141 (1986).
- [12] M. Yoshimoto, T. Fuyuki e H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys. 25, L922 (1986).
- [13] S. Tsuda, H. Tarui, T. Matsuyama, T. Takahama, S. Nakayama, Y. Hishikawa, N. Nakamura, T. Fukatsu, M. Ohnishi, S. Nakana e Y. Kawano, Jpn. J. Appl. Phys. 26, 28 (1987).
- [14] Y. Hamakawa, Proc. Intersol'85, Montreal (1985).
- [15] E. Maruyama, JARECT, Vol.22, Amorphous Semiconductor Technologies and Devices, Ed. Y. Hamakawa, OHM, North-Holland, 274 (1983).
- [16] S.R. Ovshinsky, MRS Spring Meeting, San Francisco, IF-2 (1985).
- [17] T. Catalano, R.V. D'Aiello, J. Dresner, B. Faughnan, A. Firester, J. Kane, H. Shade, Z.E. Smith, G. Suartz e A. Triano, Proc. 16th. IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1982).
- [18] M. Ohnishi, H. Nishiwaki, K. Enomoto, Y. Nakashima, S. Tsuda, T. Takahama, H. Tarui, M. Tanaka, H. Dojo e Y. Kuwano, J. Non-Cryst. Solids 59&60, 1107 (1983).

- [19] Komatsu News 39, 478 (1983).
- [20] K. Murase, Y. Amemiya e Y. Mizushima, Jpn. J. Appl. Phys. 21, 1559 (1982).
- [21] Y. Nakayama, S. Akita, H. Takamura, K. Wakita e T. Kawamura, MRS Symposium Proc. Vol. 118, Amorphous Silicon Technology, Ed. Arun Madan, M.J. Thompson, P.C. Taylor, P.G. LeComber e Y. Hamakawa 423 (1988).
- [22] H.P. Klug e L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials". Ed. John Wiley & Sons, N.Y. (1974).
- [23] E.L. Zeballos-Velásquez e M.C.A. Fantini, "Small Angle X-Ray Diffraction study of a-Si:H/a-Ge:H Multilayers : reflectivity modelling and thermal stability" [Submetido ao J. Non-Cryst. Solids (1995)].
- [24] M. Hundhausen, Ph. D. Thesis, Universidade de Stuttgart (1986).