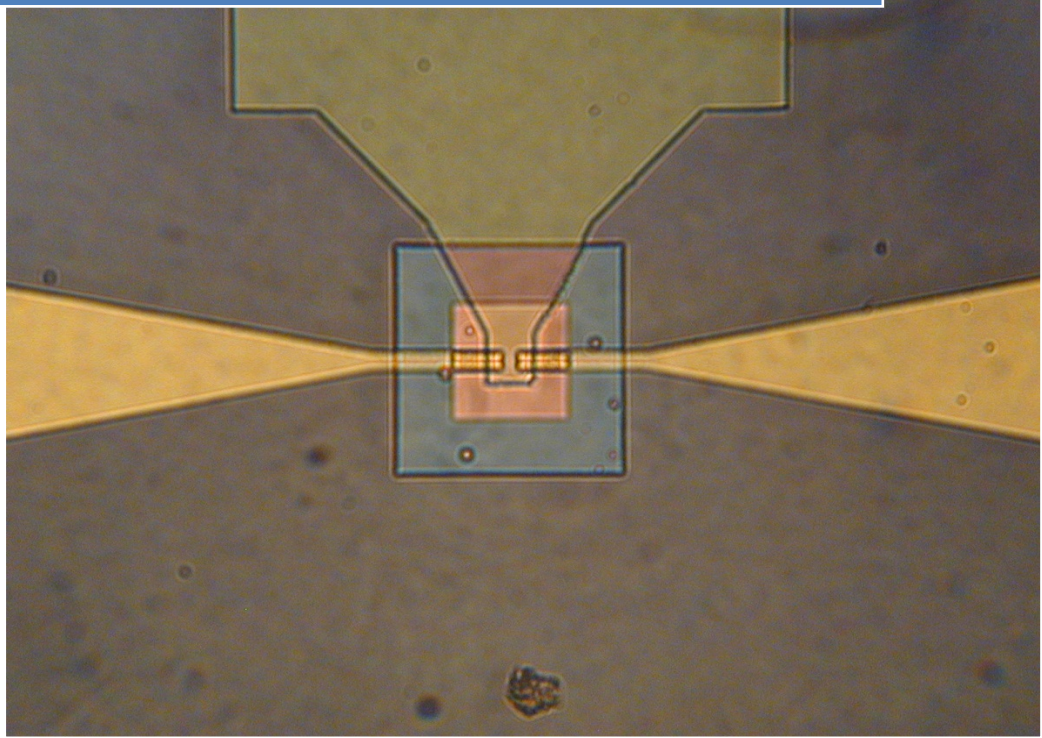


Produção e caracterização de silício policristalino e sua aplicação a TFTs



Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia dos Materiais, especialidade Microelectrónica e Optoelectrónica, pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia

Luís Miguel Nunes Pereira

Lisboa

2008

Luís Miguel Nunes Pereira

**Produção e caracterização de silício
policristalino e sua aplicação a *TFTs***

Dissertação para obtenção do Grau de Doutor
em Engenharia dos Materiais, especialidade
Microelectrónica e Optoelectrónica, pela
Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de
Ciências e Tecnologia

Lisboa • 2008

Agradecimentos

A realização deste trabalho apenas foi possível através da contribuição de muitas pessoas que, de forma directa ou indirecta, me ajudaram a levar o barco a bom porto, e às quais passo a agradecer:

Ao meu orientador e amigo, Professor Rodrigo Martins, incansável e sempre disponível para me ajudar desde os meus primeiros dias neste grupo de investigação. Agradeço-lhe, sinceramente, a oportunidade que me concedeu ao propor-me a doutoramento sob sua orientação. Seus ensinamentos e persistência, tal como o seu conhecimento científico, tiveram importância vital para que este trabalho fosse concretizado. A sua competência e empenho na direcção do Departamento de Ciências dos Materiais (DCM) e do Centro de Excelência de Optoelectrónica e Microelectrónica de Processos (CEMOP) permitem manter excelentes condições de trabalho, essenciais à realização de um trabalho desta natureza;

À Professora Elvira Fortunato, co-orientadora deste trabalho, mas a pessoa com quem directamente trabalhei no início do meu percurso científico neste grupo de investigação. Agradeço-lhe todo o apoio prestado desde essa altura e a objectividade que sempre mantém nas discussões e sugestões que faz. As excelentes condições do centro que dirige (Centro de Investigação de Materiais – CENIMAT) foram também essenciais à realização deste trabalho;

Ao meu afilhado Professor Hugo Águas, com o qual desenvolvi uma relação especial de amizade, sempre disponível para colaborar quer em ensaios experimentais, quer na discussão de resultados. Os seus ensinamentos sobre técnicas de caracterização, principalmente a elipsometria espectroscópica, foram determinantes para os resultados apresentados neste trabalho. Agradeço-lhe por me ter ajudado ao longo destes anos;

À Professora Isabel Ferreira e Professor Guilherme Lavareda pela sua colaboração na aprendizagem de algumas técnicas de caracterização e processamento de dispositivos quando da minha entrada para este grupo de investigação;

Ao Engenheiro Tony Chee, cuja ajuda foi fundamental para o arranque do sistema de *LPCVD*. Agradeço também a contribuição dos Engenheiros Arménio Silva e Ana Filipa;

Ao Doutor Leandro Raniero, meu colega de gabinete durante 2 anos, um exemplo de dedicação ao trabalho, e que sempre me ajudou e incentivou durante o tempo que trabalhamos juntos.

Aos Engenheiros Pedro Barquinha e Gonçalo Gonçalves, companheiros de longas horas na câmara limpa do CEMOP, com os quais tenho trabalhado mais directamente nos

últimos tempos, sempre disponíveis para participar na deposição de filmes finos e análise de resultados.

A todos os restantes membros (passados e presentes) do grupo de microelectrónica com quem trabalhei: Alexandra Gonçalves, Ana Alentejano, Ana Cabrita, Sónia Pereira, Andreia Lopes, António Marques, António Silva, Cláudia Baptista, Cláudia Mexia, Daniel Costa, Donatello Brida, Elangovan Elamurugu, Fernando Soares, João Figueiredo, Leonardo Silva, Lúcia Gomes, Luís Tomas, Miguel Vicente, Nicola Nedev, Nuno Correia, Nuno Martins, Patrícia Nunes, Paulo Canhola, Rathinasamy Prbakaran, Shibin Zhang, Vítor Assunção, Vítor Silva e Zhihua Hu. Entre tantas pessoas, peço desculpa aos que não mencionei.

Aos técnicos que colaboram e colaboraram com o CEMOP, CENIMAT e DCM: Manuel Quintela, Carlos Alcobia, António Miguel, Joel Figueiredo e Miguel Moura. Sem a sua preciosa ajuda, este trabalho não teria sido concretizado.

A todo o pessoal que trabalhou durante estes anos no secretariado do CEMOP, CENIMAT e DCM: Carla Saldanha, Paula Correia, Yolanda Seara, Filomena Calixto, Paula Nascimento, Sónia Seixas, Sara Oliveira, Alcina Arandas.

Ao Professor Braz Fernandes, Mestres Rui Martins, João Canejo e Manfred Beckers pelos ensaios de *XRD*, *RBS* e *AES*, e discussão dos resultados, extremamente úteis para suportar algumas conclusões deste trabalho.

À Professora Paula Vilarinho, Professor Augusto Lopes e Dra. Marta Ferro, pelas imagens de *SEM* obtidas no departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de doutoramento concedida, que suportou, em parte, este trabalho e facilitou a minha dedicação a tempo inteiro.

À Fundação Calouste Gulbenkian e Fundação Luso-Americana para o Desenvolvimento pela ajuda financeira dada para participação em algumas conferências internacionais, complemento importante de qualquer trabalho de doutoramento.

À Paula, minha esposa, que compete com esta tese como principal causa dos meus cabelos brancos. Companheira de vida e amiga há 12 anos, acompanhou-me em todos os momentos e sem sua ajuda e compreensão todo este trabalho teria sido muito mais difícil.

Por fim, mas acima de tudo, gostaria de agradecer aos meus pais, José Pereira e Luísa Pereira, pelo seu carinho e esforço (que foi muito) em proporcionarem-me uma educação que não puderam ter. Eles foram a principal motivação para superar os momentos menos bons e estou certo que é com satisfação que vêm o resultado da sua persistência.

Resumo

Esta dissertação resume o trabalho de investigação científica efectuado ao longo de cerca de 5 anos, que abordou o estudo e optimização das condições de processamento de filmes finos de silício policristalino e de dieléctricos de elevada permitividade, e posterior integração destes materiais em transístores de filme fino (*TFTs- thin film transistors*).

No que respeita ao silício policristalino, parâmetros como a temperatura e pressão de deposição determinam a estrutura do silício preparado por *LPCVD*, com filmes de qualidade electrónica (passíveis de ser aplicados em transístores) a serem obtidos acima de 625°C e preferencialmente a uma pressão menor que 40 Pa. Porém, além da dependência da estrutura das condições de processamento, a elevada temperatura de deposição, rugosidade e defeitos inter e intragranulares (que se traduz pela presença de regime de condução eléctrica por salto), limitam a sua aplicação a *TFTs* produzidos em substratos de baixo custo. Resolveu-se assim apostar na cristalização de silício amorfo, utilizando para isso a cristalização no estado sólido (*SPC*). Foi possível obter filmes policristalinos a temperaturas inferiores a 600°C, com menor rugosidade e melhor qualidade cristalina, tanto ao nível de defeitos como de tamanho de grão, que se reflecte na diminuição da influência do regime de condução eléctrica por salto.

Um abaixamento mais significativo da temperatura de cristalização, na ordem de 100°C, é conseguido na presença de uma fina camada níquel (Ni) depositada sobre o silício amorfo, processo conhecido por cristalização induzida por metal (*MIC*). A qualidade cristalina é ainda melhor quando compara com o processo de *SPC* convencional. Contudo a técnica de *LPCVD* continua a ser muito útil na deposição dos filmes amorfos, pois a baixa incorporação de hidrogénio permite evitar uma etapa de desidrogenação antes da cristalização.

Outro tema abordado neste trabalho foi a deposição por pulverização catódica, à temperatura ambiente, de dieléctricos de elevada permitividade, nomeadamente o óxido de háfnio (HfO₂). Os melhores resultados em termos de propriedades eléctricas, estudadas em estruturas *MIS* (*metal-oxide-semiconductor*) de silício cristalino, são obtidos quando se adiciona oxigénio como gás de processo, mantendo a pressão de deposição em 2 Pa. Isto acontece por compensação de deficiência em oxigénio e por redução do bombardeamento do substrato a pressões mais elevadas, o que evita a degradação da interface dieléctrico/semicondutor. O tratamento térmico, mesmo a baixa temperatura, ajuda a melhorar a densidade e a reduzir o número de defeitos nos filmes.

No que diz respeito aos *TFTs* produzidos neste trabalho, comparou-se o desempenho eléctrico de dispositivos com camada activa de silício policristalino obtido por *LPCVD*, *SPC* e *MIC*, utilizando *ATO* (multicamada de óxido de titânio e alumínio) como dieléctrico. A mobilidade de efeito de campo fica abaixo de $2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ quando a camada activa é depositada por *LPCVD*, aumentado cerca de 5 vezes no caso de filmes cristalizados por *SPC* a 600°C . Uma melhoria ainda mais evidente acontece ao utilizar a técnica de *MIC*, sendo conseguidos valores acima de $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Integrando óxido de háfnio depositado por pulverização catódica como dieléctrico, conseguem-se dispositivos com melhores características eléctricas, com a mobilidade de efeito de campo, tensão limiar de funcionamento e razão I_{on}/I_{off} a apresentarem valores de $45 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $4,84 \text{ V}$ e $2,22 \times 10^5$, respectivamente. As propriedades de interface são também melhoradas comparativamente aos dispositivos produzidos com *ATO*, como é traduzido pela diminuição do parâmetro sub-limiar de funcionamento (S). Por outro lado, a não utilização de silício dopado nas regiões de fonte e dreno induz um pronunciado efeito da resistência de contacto para comprimentos de canal abaixo de 50 micrómetros . Isto compromete o valor da mobilidade de efeito de campo que, ao contrário do que seria de esperar, diminui para canais mais curtos. No entanto, a mobilidade intrínseca do canal estimada supera $70 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

O óxido de háfnio pode ser integrado também em *TFTs* de silício nanoestruturado. Este material caracteriza-se por possuir pequenas cristalites (zonas ordenadas) embutidas numa matriz amorfa, apresentando propriedades eléctricas superiores relativamente ao silício amorfo. Os dispositivos produzidos confirmam isso mesmo, sendo conseguida uma mobilidade de efeito de campo de $0,85 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, que aumenta para $1,14 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ quando se utiliza *ATO* como dieléctrico numa configuração *bottom gate*, devido à superfície menos rugosa deste. Estes valores são superiores aos normalmente conseguidos com silício amorfo.

Summary

This dissertation summarizes the scientific work done for more than 5 years, which covered the study and optimization of the processing conditions of polycrystalline silicon and high *k* dielectrics, and subsequent integration of these materials in thin film transistors (*TFTs*)

Concerning polycrystalline silicon thin films prepared by *LPCVD*, parameters such as deposition temperature and pressure determine their structure, where electronic quality material (susceptible of being applied in transistors) is obtained above 625°C and pressure below 40 Pa. Despite this dependence of the structure on the processing conditions, the high deposition temperature, roughness and grain defects (related with the presence of hopping conduction regime) limit its application on *TFTs* produced on low cost substrates. It was decided to focus on the crystallization of amorphous silicon, using solid phase crystallization (*SPC*). It was possible to obtain polycrystalline silicon thin films at temperatures below 600°C, with low roughness and better crystalline quality, both on density of defects and grain size, which is reflected on the reduction of hopping conduction regime.

The crystallization temperature was further reduced, by more than 100°C, in the presence of a thin layer of nickel (Ni) deposited over the amorphous silicon, on a process known as metal induced crystallization (*MIC*). The crystalline quality is even better when compared with conventional *SPC*. Nevertheless, *LPCVD* is very useful for deposition of the amorphous thin films, since it leads to a low incorporation of hydrogen, avoiding a dehydrogenation step prior crystallization.

Another subject covered in this work was the room temperature sputtering deposition of high *k* dielectrics, namely hafnium oxide (HfO_2). The best results in terms of electric properties, which were studied on MIS (metal-oxide semiconductor) structures on crystalline silicon, are obtained when oxygen is added as process gas, maintaining the deposition pressure at 2 Pa. This happens due to compensation of oxygen deficiency and through reduction of ionic bombardment of the substrate at high pressure, which avoids the degradation of the dielectric/semiconductor interface. Annealing improves the film's density and reduces the number of defects.

Polycrystalline silicon thin films obtained by *LPCVD*, *SPC* and *MIC* were used as active layer on *TFTs* using *ATO* (titanium and aluminum oxide multilayer) as dielectric. The field effect mobility of effect is below $2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ when the silicon is deposited by *LPCVD*, increasing around five times when crystallized by *SPC* at 600°C. The improvement is still more evident using *MIC*, where values above $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ are obtained. When integrating

sputtered hafnium oxide as dielectric, the electrical characteristics of the devices are further improved, where the field effect mobility, the threshold voltage and the I_{on}/I_{off} ratio are $45 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, 4.84 V and 2.22×10^5 , respectively. The interface properties are also better when compared with devices using *ATO*, as it is suggested by the reduction of the sub-threshold parameter (*S*). A notorious influence of the contact resistance on devices with channels shorter than 50 micrometers is observed since it was not used doped silicon on source and drain regions. This affects the maximum value of field effect mobility, which decreases for shorter channels in opposition to the expected behaviour. However, the estimated intrinsic mobility of the channel overcomes $70 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

The hafnium oxide may be integrated in nanostructured silicon *TFTs* as well. This material contains small crystals (ordered regions) embedded in an amorphous matrix, showing improved electrical properties when compared with amorphous silicon. The devices produced using nanostructured silicon confirm this, where field effect mobility reaches $0.85 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, being further improved up to $1.14 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ when using *ATO* as dielectric in a bottom gate configuration, due to the smoother surface. These values are above to those normally achieved when using amorphous silicon.

Simbologia

A	Intensidade da transição no oscilador de Lorentz
A_0	Intensidade da transição no oscilador E_0
A_f	Fracção atómica
A_i	Área da superfície num agregado cristalino
A_M	Amplitude de modelação
C	Parâmetro de dispersão no oscilador de Lorentz
$C1 C2 C3$	Níveis de energia na banda de condução
C_i	Capacidade do dieléctrico de porta
d	Espessura
d_{hkl}	Espaçamento entre planos atómicos
D_{it}	Densidade de estados na interface por unidade de área
E	Energia
$E'_0 E'_1 E_1 E_2$	Energia associada a transições directas interbandas no silício cristalino
E_0	Energia de transição
E_A	Energia de activação para a condução eléctrica
E_{ad}	Energia de activação para a adsorção
E_{AH}	Energia de activação para a condução eléctrica por salto em estados localizados
E_B	Energia da barreira de potencial
E_C	Energia do fundo banda de condução
E_{CA}	Energia do estado localizado na cauda das bandas
E_{cg}	Energia de activação para o crescimento de grão
E_d	Energia de activação para a deposição
E_{el}	Campo eléctrico
E_G	Hiato energético
E_i	Energia do nível intrínseco
E_{in}	Energia de activação para a incubação
E_n	Energia de activação para a nucleação
E_S	Energia de superfície
E_t	Energia dos estados armadilha no hiato
E_{TL}	Energia de transição no oscilador de Lorentz
E_V	Energia do topo da banda de valência

f	Fracção cristalina
g_d	Condutância
g_m	Transcondutância
h	Constante de Planck
i	Número de átomos num agregado cristalino
I	Corrente
i^*	Número crítico de átomos para formação de um núcleo
$I_0 I_C I_S$	Componente do sinal modulado
I_{DS}	Corrente de fonte-dreno
I_{GS}	Corrente de porta
I_m	Intensidade do sinal modulado
I_{off}	Corrente no estado desligado
I_{on}	Corrente no estado ligado
J	Densidade de corrente
J_0	Densidade de corrente para campos eléctricos baixos
k	Coefficiente de extinção
$K_1 K_2$	Constantes típicas do mecanismo de transporte Fowler-Nordheim
k_B	Constante de Boltzmann
l	Separação entre contactos eléctricos
L	Comprimento do canal
L_G	Tamanho de grão
m	Número de parâmetros de ajuste
M_A	Massa atómica
m_e	Massa efectiva do electrão
N	Concentração de portadores
n	Índice de refacção
N^*	Concentração crítica de portadores
N_{exp}	Número de pontos experimentais
n_i	Múltiplos inteiros
q	Carga do electrão
Q_f	Cargas fixas
Q_{it}	Cargas armadilhadas na interface
Q_m	Cargas móveis
Q_n	Carga total na região de acumulação
Q_t	Cargas armadilhadas

r	Razão de deposição
r_0	Factor pré-exponencial para a razão de deposição
R_c	Resistência de contacto
R_{ca}	Resistência do canal
r_{cg}	Taxa de crescimento de grão
r_n	Taxa de nucleação
R_{on}	Resistência no estado <i>on</i>
r_p	Reflexão para a luz polarizada paralelamente ao plano de incidência
r_s	Reflexão para a luz polarizada perpendicularmente ao plano de incidência
S	Variação na região sub-limiar de funcionamento
T	Temperatura
t_i	Tempo de incubação
V	Tensão
$V1 V2 V3$	Nível de energia na banda de valência
V_{DS}	Tensão de fonte-dreno
V_f	Fracção volúmica
V_{FB}	Tensão de bandas planas
V_{GS}	Tensão de porta
V_M	Tensão de excitação
V_T	Tensão limiar de funcionamento
V_{T0}	Tensão limiar de funcionamento intrínseca
w	Largura do contacto eléctrico
W	Largura do canal
W_1	Energia associada ao processo de salto
X	Dimensão da região de depleção
x_C	Espessura da região de acumulação
z	Factor de compensação
ρ_F	Coefficiente de reflexão de Fresnel
Δ	Ângulo elipsométrico
ΔG^*	Energia livre crítica de um agregado cristalino
$\Delta G'$	Energia livre entre as fases cristalina e amorfa
ΔG_i	Energia livre de um átomo num agregado cristalino
Γ_0	Parâmetro de dispersão
Ψ	Ângulo elipsométrico

Ψ_B	Diferença entre o nível intrínseco e o nível de Fermi
β_{PF}	Coefficiente de abaixamento de barreira para a condução Poole-Frenkel
β_{SC}	Coefficiente de abaixamento de barreira por emissão Schottky
χ	Afinidade electrónica
χ^2	Função erro
ε_∞	Permitividade para alta energia
ε_0	Permitividade do vácuo
ε_1	Parte real da função dieléctrica
ε_2	Parte imaginária da função dieléctrica
ε_{af}	Constante dieléctrica de alta frequência
ε_{eff}	Função dieléctrica efectiva
ε_i	Função dieléctrica de cada constituinte
ε_r	Permitividade relativa
ϕ_B	Energia da barreira entre o nível de Fermi e o topo da barreira de condução
ϕ_m	Função de trabalho do metal
ϕ_{ms}	Diferença entre a função de trabalho do metal e do semiconductor
ϕ_s	Função de trabalho do semiconductor
λ	Comprimento de onda
μ	Mobilidade dos portadores na banda de condução
μ_{FE}	Mobilidade de efeito de campo
μ_{FE0}	Mobilidade de efeito de campo intrínseca
μ_{sat}	Mobilidade de saturação
θ	Ângulo de Bragg
ρ	Densidade
σ	Condutividade eléctrica
σ_l	Factor pré-exponencial da condutividade eléctrica por salto em estados localizados
σ_{PF}	Factor pré exponencial para o mecanismo de condução Poole-Frenkel
σ_0	Factor pré-exponencial da condutividade eléctrica
τ_c	Tempo característico de cristalização
ω	Frequência de modelação

Abreviaturas

<i>AES</i>	<i>Auger Electron Spectroscopy</i>
<i>ALD</i>	<i>Atomic Layer Deposition</i>
<i>ALILE</i>	<i>Aluminum-Induced Layer Exchange</i>
<i>AMLCD</i>	<i>Active Matrix Liquid Crystal Display</i>
<i>AMOLED</i>	<i>Active Matrix Organic Light Emitting Diode</i>
<i>APCVD</i>	<i>Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition</i>
<i>ATO</i>	<i>Aluminium Titanium Oxide</i>
<i>BEMA</i>	<i>Bruggemann Effective-Medium Approximation</i>
<i>CGS</i>	<i>Continuos Grain Silicon</i>
<i>CMOS</i>	<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>
<i>CRT</i>	<i>Cathodic Ray Tube</i>
<i>CVD</i>	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
<i>ELA</i>	<i>Excimer Laser Annealing</i>
<i>EMA</i>	<i>Effective Medium Aproximation</i>
<i>ESR</i>	<i>Electron Spin Resonance</i>
<i>FELC</i>	<i>Field Enhanced Lateral Crystallization</i>
<i>GIZO</i>	<i>Gallium Indium Zinc Oxide</i>
<i>HWCVD</i>	<i>Hot-Wire Chemical Vapor Deposition</i>
<i>ITO</i>	<i>Indium Tin Oxide</i>
<i>IZO</i>	<i>Indium Zinc Oxide</i>
<i>LCD</i>	<i>Liquid Crystal Display</i>
<i>LEDs</i>	<i>Light Emitting Diodes</i>
<i>LPCVD</i>	<i>Low Pressure Chemical Vapor Deposition</i>
<i>MIC</i>	<i>Metal Induced Crystallization</i>
<i>MICC</i>	<i>Metal Induced Crystallization using a Cap</i>
<i>MILC</i>	<i>Metal Induced Lateral Crystallization</i>
<i>MIS</i>	<i>Metal-Insulator-Semiconductor</i>
<i>MJA</i>	<i>Mehl-Johnson-Avrami</i>
<i>MOCVD</i>	<i>Metal Organic Chemical Vapor Deposition</i>
<i>MOS</i>	<i>Metal Oxide Semiconductor</i>
<i>OLED</i>	<i>Organic Light Emitting Diode</i>
<i>PDAs</i>	<i>Personal Digital Assistants</i>

<i>PDP</i>	<i>Plasma Display</i>
<i>PECVD</i>	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
<i>PMLCD</i>	<i>Passive Matrix Liquid Crystal Display</i>
<i>QVGA</i>	<i>Quarter Video Graphics Array</i>
<i>RBS</i>	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>
<i>RIE</i>	<i>Reactive Ion Etching</i>
<i>RTA</i>	<i>Rapid Thermal Annealing</i>
<i>SEM</i>	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
<i>SLS</i>	<i>Solid-Liquid-Solid</i>
<i>SOG</i>	<i>System On Glass</i>
<i>SPC</i>	<i>Solid Phase Crystallization</i>
<i>TEM</i>	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
<i>TFTs</i>	<i>Thin Film Transistors</i>
<i>UHVCVD</i>	<i>Ultra-High Vacuum Chemical Vapor Deposition</i>
<i>XRD</i>	<i>X-Ray Diffraction</i>
<i>XRF</i>	<i>X-Ray Fluorescence</i>

Índice de matérias

1. Introdução.....	1
1.1. Silício policristalino.....	2
1.1.1. Estrutura	3
1.1.2. Estrutura electrónica	4
1.1.2.1. Densidade de estados	5
1.1.2.2. Estrutura de bandas e função dieléctrica	6
1.1.3. Condução eléctrica	8
1.1.3.1. As primeiras teorias	8
1.1.3.2. Modelos de Seto e Bacaranni	10
1.1.3.3. Outros modelos	13
1.1.4. Resumo das propriedades do silício policristalino.....	14
1.2. Aplicação de silício policristalino a <i>TFTs</i>	14
1.3. Referências	17
2. Técnicas de produção de filmes finos de silício policristalino.....	21
2.1. Deposição Química de Vapores a Baixa Pressão	22
2.1.1. Processo de deposição	22
2.1.2. Deposição de silício por <i>LPCVD</i>	24
2.2. Cristalização de silício amorfo.....	26
2.2.1. Cristalização em fase sólida.....	27
2.2.1.1. Nucleação.....	27
2.2.1.2. Crescimento dos grãos	29
2.2.1.3. Fração cristalina e influência do filme precursor	31
2.2.2. Cristalização induzida por metal	32
2.2.2.1. Cristalização em sistemas eutécticos.....	32
2.2.2.2. Cristalização na presença de silicetos	35
2.2.3. Cristalização lateral induzida por metal.....	40
2.2.4. Resumo das técnicas de cristalização	42
2.3. Referências	44
3. Técnicas complementares de produção e caracterização.....	51
3.1. Técnicas complementares de deposição	51
3.1.1. Pulverização catódica	51
3.1.2. Evaporação térmica	53
3.1.3. Deposição química de vapores assistida por plasma	55
3.2. Técnicas complementares de produção de <i>TFTs</i>	57

3.2.1.	Fotolitografia	57
3.2.2.	Erosão por plasma.....	59
3.3.	Técnicas de caracterização	60
3.3.1.	Caracterização estrutural e morfológica.....	60
3.3.1.1.	Difracção de raios-X	60
3.3.1.2.	Microscopia electrónica de transmissão (TEM).....	62
3.3.1.3.	Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	63
3.3.2.	Caracterização composicional	63
3.3.2.1.	Espectrometria de retro-dispersão de Rutherford	64
3.3.2.2.	Fluorescência de Raios-X.....	65
3.3.2.3.	Espectroscopia de electrões de Auger	66
3.3.3.	Caracterização óptica	67
3.3.3.1.	Elipsometria espectroscópica	67
3.3.4.	Caracterização eléctrica	69
3.3.4.1.	Condutividade eléctrica em função da temperatura.....	69
3.3.4.2.	Característica capacidade-tensão.....	71
3.3.4.3.	Característica corrente-tensão	74
3.4.	Referências.....	76
4.	Caracterização de filmes finos de silício policristalino	79
4.1.	Filmes produzidos por LPCVD	79
4.1.1.	Deposição de filmes finos de silício policristalino por <i>LPCVD</i>	79
4.1.2.	Efeito do substrato	80
4.1.2.1.	Estrutura e morfologia.....	80
4.1.2.2.	Condutividade eléctrica.....	84
4.1.3.	Efeito da temperatura de deposição	85
4.1.3.1.	Estrutura e morfologia.....	85
4.1.3.2.	Condutividade eléctrica.....	89
4.1.4.	Influência da pressão de deposição	90
4.1.4.1.	Estrutura e morfologia.....	91
4.1.4.2.	Condutividade eléctrica.....	94
4.1.5.	Influência do fluxo de SiH_4	94
4.1.5.1.	Estrutura e morfologia.....	95
4.1.5.2.	Condutividade eléctrica.....	97
4.2.	Filmes produzidos por SPC	97
4.2.1.	Produção de filmes de silício policristalino por <i>SPC</i>	97
4.2.2.	Influência da temperatura de cristalização	98
4.2.2.1.	Estrutura e morfologia.....	98
4.2.2.2.	Condutividade eléctrica.....	101
4.2.3.	Cinética de cristalização	101

4.3.	Filmes produzidos por <i>MIC</i>	104
4.3.1.	Produção de filmes finos de silício policristalino por <i>MIC</i>	104
4.3.2.	Influência de diferentes metais	105
4.3.2.1.	Estrutura e morfologia	105
4.3.2.2.	Condutividade eléctrica.....	109
4.3.3.	Contaminação por níquel.....	110
4.3.4.	Efeito da razão metal/silício	118
4.3.4.1.	Estrutura e morfologia	119
4.3.4.2.	Condutividade eléctrica.....	121
4.3.4.3.	Cinética de cristalização.....	121
4.3.5.	Efeito da temperatura de cristalização	126
4.3.5.1.	Morfologia e composição.....	126
4.3.5.2.	Cinética de cristalização.....	128
4.3.6.	Efeito da barreira de óxido	129
4.3.6.1.	Estrutura e composição	130
4.3.6.2.	Condutividade eléctrica.....	132
4.4.	Filmes produzidos por <i>MILC</i>	133
4.4.1.	Produção de filmes de silício policristalino por <i>MILC</i>	133
4.4.2.	Efeito da razão metal/silício	133
4.4.3.	Efeito da temperatura de cristalização	136
4.4.4.	Efeito da barreira de óxido	138
4.5.	Resumo dos resultados obtidos	139
4.6.	Referências	141
5.	<i>Dieléctricos de elevada permitividade</i>	145
5.1.	Interesse pelos dieléctricos de elevada permitividade	145
5.2.	Aplicação em <i>TFTs</i>	146
5.2.1.	Aplicação a <i>TFTs</i> de silício policristalino	147
5.2.2.	Aplicação a <i>TFTs</i> de óxidos semicondutores.....	147
5.3.	Requisitos de um dieléctrico	148
5.3.1.	Permitividade.....	Error! Bookmark not defined.
5.3.2.	Hiato energético e desalinhamento de bandas	149
5.3.3.	Estabilidade termodinâmica e interfaces	150
5.4.	Óxido de háfnio como dieléctrico de elevada permitividade	151
5.5.	Deposição de dieléctricos de elevada permitividade	153
5.6.	Óxido de háfnio depositado por pulverização catódica	154
5.6.1.	Influência da razão oxigénio/árgon.....	154
5.6.1.1.	Estrutura e morfologia	155

5.6.1.2.	Propriedades eléctricas	159
5.6.2.	Influência da pressão de deposição	163
5.6.2.1.	Estrutura	164
5.6.2.2.	Propriedades eléctricas	165
5.6.3.	Efeito do tratamento térmico pós deposição	166
5.6.3.1.	Estrutura e morfologia	166
5.6.3.2.	Propriedades eléctricas	168
5.7.	Resumo dos resultados obtidos	170
5.8.	Referências.....	171
6.	<i>Transístores de Filme Fino.....</i>	<i>177</i>
6.1.	Importância dos <i>TFTs</i>	177
6.2.	Perspectiva histórica	178
6.3.	Estrutura e princípio de funcionamento	180
6.4.	Caracterização eléctrica de <i>TFTs</i>	184
6.4.1.	Característica de transferência	184
6.4.2.	Característica de saída.....	186
6.5.	Características eléctricas de <i>TFTs</i> de silício policristalino.....	187
6.5.1.	<i>TFTs</i> de silício policristalino obtido por <i>LPCVD</i> , <i>SPC</i> e <i>MIC</i>	188
6.5.1.1.	Produção dos dispositivos	188
6.5.1.2.	Características eléctricas	189
6.5.2.	Integração de óxido de háfnio como dieléctrico	194
6.5.2.1.	Produção dos dispositivos	195
6.5.2.2.	Características eléctricas	196
6.5.2.3.	Influência da espessura da camada activa e comprimento do canal	199
6.5.3.	<i>TFTs</i> de silício nanoestruturado.....	204
6.5.3.1.	Produção dos dispositivos	204
6.5.3.2.	Características eléctricas	205
6.5.3.3.	Influência da grelha de protecção do substrato.....	207
6.6.	Resumo dos resultados obtidos	210
6.7.	Referências.....	212
7.	<i>Conclusões finais e perspectivas futuras.....</i>	<i>217</i>
7.1.	Conclusões finais	217
7.2.	Perspectivas futuras.....	221

Índice de figuras

<i>Figura 1.1 – Abundância relativa dos dez principais elementos que constituem a crosta terrestre [1].</i>	1
<i>Figura 1.2 – Exemplos de filmes finos de: a) silício policristalino [18], b) silício microcristalino [13] e c) silício nanoestruturado [17].</i>	2
<i>Figura 1.3 – Ilustração da estrutura do silício: a) cristalino – ordem a longa distância, b) policristalino – ordem a média distância e c) amorfo – ordem apenas a curta distância.</i>	3
<i>Figura 1.4 – Esquema da célula unitária do silício cristalino.</i>	3
<i>Figura 1.5 – Representação dos defeitos comuns no silício policristalino.</i>	4
<i>Figura 1.6 – Modelo da densidade de estados electrónicos no silício policristalino intrínseco. Adaptado da referência [30].</i>	5
<i>Figura 1.7 – Esquema da estrutura de bandas de energia do silício cristalino, reduzida à primeira zona de Brillouin, tendo como referência o topo da banda de valência. Adaptado da referência [32].</i>	6
<i>Figura 1.8 – Parte imaginária da função dieléctrica do silício em função da estrutura. Adaptado da referência [37].</i>	7
<i>Figura 1.9 – Modelo unidimensional da a) estrutura, b) distribuição de carga e c) bandas de energia no silício policristalino, segundo a teoria de Kamins.</i>	9
<i>Figura 1.10 – Diagrama de bandas para uma concentração de impurezas dopantes a) maior que a concentração crítica e b) menor que a concentração crítica, segundo o modelo de Seto [40].</i>	11
<i>Figura 1.11 – Dependência da barreira de potencial em função da concentração de impurezas dopantes e tamanho de grão: a) segundo o modelo de Seto e b) alteração introduzida por Bacaranni [41].</i>	11
<i>Figura 1.12 – Energia de activação para a condução eléctrica em função da concentração de impurezas dopantes e densidade de estados armadilha, segundo o modelo de Bacaranni [41].</i>	13
<i>Figura 1.13 - Previsão da evolução do mercado de mostradores até ao ano 2010 [45].</i>	15
<i>Figura 1.14 – a) Mostrador OLED de 20 polegadas endereçado por TFTs de silício policristalino [51]; b) Mostrador circular com tecnologia SOG [52].</i>	17
<i>Figura 2.1 – Esquema de um reactor típico de LPCVD.</i>	22
<i>Figura 2.2 – Representação das etapas envolvidas na deposição de filmes finos por LPCVD.</i>	23
<i>Figura 2.3 – Representação da variação da razão de deposição com o inverso da temperatura e pressão parcial de gás precursor. Adaptado da referência [34].</i>	24
<i>Figura 2.4 – Variação da resistividade em filmes de silício depositado por LPCVD: a) para diferentes métodos de dopagem com fósforo e b) quando dopado in-situ com boro (triângulos) e fósforo (círculos). Adaptado da referência [34].</i>	25
<i>Figura 2.5 – Energia livre a) por átomo em função da fase em que se encontra e b) de um agregado em função do número de átomos que o constitui. Adaptado da referência [57].</i>	28
<i>Figura 2.6 – Variação da taxa de nucleação em função do inverso da temperatura. Adaptado da referência [59].</i>	29
<i>Figura 2.7 – Representação da variação da taxa de nucleação e de crescimento dos grãos em função do inverso da temperatura.</i>	30
<i>Figura 2.8 – Esquema do processo de cristalização induzida por metal na presença de ouro; a) estado inicial, b) formação do composto interfacial, c) nucleação de cristais de silício, d) crescimento do grão rodeado por uma</i>	

<i>camada rica em ouro e e) filme cristalizado com metal segregado para as fronteiras de grão ou mesmo para as interfaces. Adaptado da referência [80].....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 2.9 – Imagens de SEM da sequência do processo de ALILE: a) estado inicial, b) nucleação, c) crescimento dos grãos de silício e d) filme totalmente cristalizado com camada mista de alumínio e silício na superfície [87].</i>	<i>35</i>
<i>Figura 2.10 – Representação do arranjo atômico: a) silício cristalino e b) NiSi₂.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 2.11 – Esquema do processo de cristalização induzida por metal na presença de NiSi₂: a) estado inicial, b) formação do siliceto, c) segregação de silício na forma cristalina e d) crescimento do grão por migração do siliceto; e) imagem de SEM de um filme de silício cristalizado por MIC [103].....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 2.12 – Representação do ângulo formado pelos grãos num filme obtido por MIC.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 2.13 – Diferentes modos de preparação de amostras para cristalização: a) processo MIC, b) processo MILC e c) processo MILC unilateral.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 2.14 – Diferentes orientações dos silicetos no filme de silício. O crescimento lateral é favorecido quando a direcções <111> são paralelas à superfície do filme.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 2.15 – Imagem de SEM da frente de cristalização numa amostra de silício policristalino obtida por MILC [103].....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 3.1 – Esquema de um sistema de deposição por pulverização catódica.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 3.2 – Sistema de pulverização catódica Pfeiffer Classic 500: a) vista geral e b) pormenor do interior da câmara de deposição.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 3.3 – Esquema de um sistema de evaporação térmica assistida por feixe de electrões.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 3.4 – Sistema utilizado na evaporação de metal assistida por canhão de electrões.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 3.5 – a) Câmara de PECVD utilizada; b) Imagem do porta-substratos com a janela desprotegida, c) Imagem da janela protegida pela grelha.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 3.6 – a) Spinner e b) alinhador de máscaras existentes no CEMOP/UNINOVA.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 3.7 – Esquema do processo de fotolitografia pelo método convencional e por lift off.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3.8 – a) Esquema de um reactor de RIE e b) foto do sistema utilizado.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 3.9 – a) Interferência construtiva (lei de Bragg); b) Difractómetro Rigaku DMAX III-C.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3.10 – Microscópio electrónico de transmissão Philips CM300 SuperTWIN.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3.11 – Imagem do microscópio electrónico com emissão por efeito de campo Hitachi S-4100.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 3.12 – Imagem do sistema de RBS utilizado.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 3.13 – Imagem do espectrómetro ArtTAX da Intax.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 3.14 – Imagem do espectrómetro Auger Microlab 310F.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 3.15 – a) Esquema e b) imagem do elipsómetro Jobin Yvon Uvisel existente no CENIMAT.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 3.16 – Representação de uma medida de condutividade de um filme fino de silício policristalino com indicação dos dois regimes de condução.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 3.17 – a) Configuração dos eléctrodos de alumínio e b) fotografia do sistema utilizado.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 3.18 – a) Representação de uma estrutura MIS, b) diagrama de bandas de energia para uma estrutura MIS ideal.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 3.19 – a) Característica C-V para uma estrutura MIS ideal, b) esquematização dos possíveis desvios à característica C-V numa estrutura MIS real – a curva 1 representa a característica ideal, a curva 2 o efeito de Q_f, Q_t e Q_m e a curva 3 o efeito de Q_{it}.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 3.20 - Analisador de impedâncias Agilent 4294A existente no CENIMAT.....</i>	<i>74</i>

Figura 3.21 – Esquema ilustrativo do mecanismo de condução eléctrica em isolantes por: a) tunelamento directo e b) tunelamento Fowler-Nordheim.	75
Figura 3.22 – Esquema ilustrativo do mecanismo de condução eléctrica em isolantes por: a) emissão Poole-Frenkel e b) emissão Schottky.	76
Figura 4.1 – Forno de difusão com tubo de LPCVD existente no CEMOP/UNINOVA: a) zona de carregamento e painel de controlo; b) linhas de gás e exaustão.	80
Figura 4.2 – Imagens de SEM e difractogramas de XRD para a amostra depositada sobre: a) óxido de silício e b) vidro Corning 1737.	81
Figura 4.3 – Esquema dos modelos usados para modelação dos resultados de elipsometria: a) no caso do substrato de óxido de silício e b) no caso do substrato de vidro.	82
Figura 4.4 – Resultados experimentais de elipsometria (símbolos) e ajuste teórico (linha): a) substrato de silício oxidado; b) substrato de vidro.	83
Figura 4.5 – Função dieléctrica (parte imaginária) obtida por modelação dos dados de elipsometria. Na figura são também apresentadas as referências para silício cristalino e silício policristalino de grão grande e pequeno.	83
Figura 4.6 – Condutividade em função do inverso da temperatura para filmes de silício policristalino depositados sobre vidro e óxido de silício.	84
Figura 4.7 – Razão de deposição em função da temperatura. É representada na linha a cheio a taxa de cristalização para o silício amorfo determinada por Zellama [9].	85
Figura 4.8 – Difractogramas de XRD para filmes depositados por LPCVD a diferentes temperaturas.	86
Figura 4.9 – Imagens de SEM para amostras depositadas por LPCVD a diferentes temperaturas:	86
Figura 4.10 – Imagem de SEM e difractograma da amostra depositada a 675°C sobre silício oxidado.	87
Figura 4.11 – Função dieléctrica dos filmes de silício policristalino depositados por LPCVD a diferentes temperaturas, obtidas por modelação dos resultados experimentais de elipsometria.	89
Figura 4.12 – Condutividade em função do inverso da temperatura e energia de activação para diferentes temperaturas de deposição.	90
Figura 4.13 – Razão de deposição em função da pressão a 600°C e 650°C.	91
Figura 4.14 – Difractogramas para amostras depositadas por LPCVD a diferentes pressões a uma temperatura de: a) 600°C e b) 650°C.	91
Figura 4.15 – Imagens de SEM para uma amostra depositada por LPCVD a 600°C e uma pressão de: a) 40 Pa e b) 26,6 Pa.	92
Figura 4.16 – Parte imaginária da função dieléctrica para filmes de silício policristalino depositado por LPCVD a diferentes pressões a: a) 600°C e b) 650°C.	93
Figura 4.17 – Condutividade em função da temperatura para filmes depositados por LPCVD a diferentes pressões a: a) 600°C e b) 650°C.	94
Figura 4.18 – Razão de deposição em função do fluxo de silano a 600 e 650°C.	95
Figura 4.19 – Difractogramas para amostras depositadas com 30 e 60 sccm de silano a uma temperatura de: a) 600°C e b) a 650°C. O difractograma da amostra produzida com 60 sccm a 650°C foi obtido sobre óxido de silício.	95
Figura 4.20 – Parte imaginária da função dieléctrica para filmes de silício policristalino depositados por LPCVD usando diferentes fluxos de silano a: a) 600°C e b) 650°C.	96

<i>Figura 4.21 – Dependência da condutividade com o inverso da temperatura em função do fluxo de silano para amostras depositadas por LPCVD a: a) 600°C e b) 650°C.</i>	97
<i>Figura 4.22 – Morfologia de uma amostra com 100 nm de espessura cristalizada por SPC a 650°C.</i>	99
<i>Figura 4.23 – Difractogramas de XRD de amostras com 100 nm cristalizadas por SPC a diferentes temperaturas.</i>	99
<i>Figura 4.24 – Comparação entre os modelos utilizados na modelação dos dados experimentais de elipsometria em filmes policristalinos obtidos por: a) LPCVD e b) SPC.</i>	100
<i>Figura 4.25 – Condutividade em função do inverso da temperatura: a) para uma amostra com 100 nm em função da temperatura de cristalização e b) para filmes com diferentes espessuras cristalizados a 600°C.</i>	101
<i>Figura 4.26 – Evolução da fracção cristalina com tempo a diferentes temperaturas de cristalização: a) amostras com 100 nm de espessura e b) com 200 nm.</i>	102
<i>Figura 4.27 – Evolução dos tempos de incubação e cristalização no processo de SPC em função do inverso da temperatura.</i>	103
<i>Figura 4.28 – Taxa de crescimento relativa para o processo de SPC em função do inverso da temperatura.</i>	104
<i>Figura 4.29 – Modelo utilizado na modelação dos resultados de elipsometria para amostras de silício em contacto com crómio, molibdénio e titânio.</i>	105
<i>Figura 4.30 – Difractogramas para filmes de silício sujeitos a tratamento térmico durante 30 horas em contacto com a) crómio, b) molibdénio e c) titânio.</i>	107
<i>Figura 4.31 – Difractogramas de XRD de amostras cristalizadas a 500°C durante 30 horas utilizando: a) 5 nm de níquel, b) 5 nm de ouro.</i>	109
<i>Figura 4.32 – Condutividade em função do inverso da temperatura para amostras sujeitas a tratamento térmico a 500°C usando: a) molibdénio e b) titânio; c) níquel e d) ouro.</i>	110
<i>Figura 4.33 – Espectro de RBS na região da barreira do níquel para amostras de silício com diferentes espessuras, cristalizadas a 500°C usando 0,5 nm de metal.</i>	111
<i>Figura 4.34 – Perfil composicional obtido por AES para os elementos níquel e silício, para amostras com: a) 80 nm e b) 125 nm.</i>	112
<i>Figura 4.35 – a) Espectro de RBS para amostras de silício com 105 nm cristalizadas usando diferentes espessuras de níquel; b) Espectro de XRF para as amostras cristalizadas com 0,2, 0,5 e 1 nm de níquel.</i>	113
<i>Figura 4.36 – Imagem de TEM em secção de um filme de 125 nm cristalizado com 1 nm de níquel.</i>	113
<i>Figura 4.37 – Imagem de TEM em secção de um filme de 125 nm cristalizado usando 1 nm de níquel, mostrando a presença de silicetos: a) na interface com o substrato e b) no interior do filme de silício policristalino.</i>	114
<i>Figura 4.38 – Modelos propostos para a simulação dos resultados de elipsometria de filmes de silício policristalino obtidos por MIC.</i>	115
<i>Figura 4.39 – Resultados experimentais de elipsometria, e respectivo ajuste teórico, utilizando os três modelos propostos.</i>	116
<i>Figura 4.40 – Relação entre a área resultante da integração da distribuição de níquel obtida por RBS e a fracção volúmica de determinada por elipsometria.</i>	117
<i>Figura 4.41 – Imagens de SEM da superfície de filmes de silício cristalizados a 500°C usando diferentes espessuras de níquel: a) 0,1 nm, b) 0,2 nm, c) 0,5 nm e d) 1 nm.</i>	119
<i>Figura 4.42 – Difractogramas de filmes de silício com 105 nm de espessura cristalizados a 500°C usando 0,1 e 0,5 nm de níquel.</i>	120

Figura 4.43 – Condutividade em função do inverso da temperatura para filmes de silício com 105 nm cristalizados a 500°C usando diferentes espessuras de níquel.	121
Figura 4.44 – Evolução da fracção cristalina com o tempo em filmes de silício com 105 nm cristalizados com diferentes espessuras de níquel: a) valores absolutos determinados por modelação dos resultados de elipsometria e b) valores normalizados à fracção cristalina máxima.	122
Figura 4.45 – Variação do tempo de incubação e cristalização para diferentes espessuras de níquel num filme de silício com 105 nm.	123
Figura 4.46 – Espectro de RBS para filmes de silício com 105 nm usando diferentes espessuras de níquel: a) distribuição de metal no caso de um tratamento térmico por tempos curtos e b) distribuição de metal em filmes totalmente cristalizados.	124
Figura 4.47 – Difractogramas de XRD de filmes de silício com diferentes espessuras cristalizados a 500°C usando 0,5 nm de níquel.	124
Figura 4.48 – Condutividade eléctrica em função da temperatura para filmes com diferentes espessuras cristalizados a 500°C com 0,5 nm de Ni.	125
Figura 4.49 – Evolução da fracção cristalina com o tempo para filmes de silício com diferentes espessuras utilizando 0,5 nm de níquel: a) valores absolutos determinados por modelação dos resultados de elipsometria e b) valores normalizados à fracção cristalina máxima.	125
Figura 4.50 – Variação dos tempos de incubação e cristalização com a espessura de silício utilizada em filmes cristalizados a 500°C com 0,5 nm de níquel.	126
Figura 4.51 – Imagens de SEM da superfície de filmes de silício cristalizados com 0,1 nm de níquel usando diferentes temperaturas: a) 475°C, b) 500°C, c) 525°C e d) 550°C.	127
Figura 4.52 – Espectro de RBS para filmes de silício com 105 nm cristalizados a 500°C e 550°C, utilizando 0,05 nm de Ni.	128
Figura 4.53 – Evolução da fracção cristalina para diferentes temperaturas em filmes amostras de silício com 105 nm utilizando 0,1 nm de níquel: a) valores absolutos determinados por modelação dos resultados de elipsometria e b) valores normalizados à fracção cristalina máxima.	128
Figura 4.54 – a) Variação do tempo de incubação e cristalização com o inverso da temperatura; b) taxa de crescimento relativa em função da temperatura de cristalização para o processo de MIC.	129
Figura 4.55 – Ajuste teórico dos parâmetros I_S e I_C para um filme de silício amorfo depositada por LPCVD; modelo utilizado e valores obtidos para a espessura de cada camada.	130
Figura 4.56 – a) Difractogramas de filmes de silício cristalizados com e sem a barreira de óxido; b) figura de pólos para o filme sem óxido nativo, confirmando a forte texturização segundo [111].	130
Figura 4.57 – a) Espectro de RBS para filmes cristalizados com e sem barreira de óxido nativo; b) Percentagem volumica de níquel determinada por elipsometria em função da área normalizada.	132
Figura 4.58 – Condutividade eléctrica em função da temperatura: a) filmes cristalizados sem a barreira de óxido e b) com a barreira de óxido.	132
Figura 4.59 – a) Imagem de microscópio óptico, distinguindo as zonas cobertas com níquel, cristalizadas lateralmente e amorfas. b) Imagem de SEM da frente de cristalização nas regiões MILC.	134
Figura 4.60 – a) Extensão da zona cristalizadas lateralmente a 550°C em função da espessura de silício; b) velocidade de cristalização associada.	134
Figura 4.61 – a) Extensão da zona cristalizadas lateralmente a 550°C em função da espessura de níquel. b) Velocidade de cristalização associada.	135

<i>Figura 4.62 – Espectros de XRF obtidos nas zonas MIC e zonas MILC, num filme de silício cristalizado a 550°C com 1 nm de níquel.</i>	136
<i>Figura 4.63 - a) Extensão da zona cristalizadas lateralmente em função da temperatura; b) Velocidade de cristalização associada.</i>	137
<i>Figura 4.64 – Velocidade de cristalização lateral máxima em função do inverso da temperatura.</i>	138
<i>Figura 4.65 - a) Extensão da zona cristalizada lateralmente em função da existência da barreira de óxido; b) velocidade de cristalização associada.</i>	139
<i>Figura 4.66 – Comparação de resultados para filmes finos de silício policristalino obtidos por LPCVD, SPC e MIC: a) parte imaginária da função dielétrica e b) condutividade eléctrica em função da temperatura.</i>	140
<i>Figura 5.1 – Relação entre o hiato energético e a constante dielétrica para diferentes materiais considerados como dielétricos de alta permissividade [25].</i>	149
<i>Figura 5.2 – Desalinhamento de bandas entre alguns dielétricos de alta permissividade e o silício [25].</i>	150
<i>Figura 5.3 – Influência da camada interfacial na constante dielétrica total.</i>	150
<i>Figura 5.4 – Variação da razão de crescimento em função da razão de fluxo O₂/Ar de óxido de háfnio depositado por pulverização catódica.</i>	155
<i>Figura 5.5 – a) Difractogramas de XRD para amostras depositadas com diferentes razões de O₂/Ar, b) Imagem de SEM para um filme depositado com uma razão de fluxo de 0,2.</i>	156
<i>Figura 5.6 – Modelo utilizado no estudo do óxido de háfnio por elipsometria espectroscópica.</i>	157
<i>Figura 5.7 – Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) obtidos por modelação dos resultados de elipsometria para diferentes razões de fluxo O₂/Ar.</i>	158
<i>Figura 5.8 – Característica capacidade-tensão para filmes depositados com diferentes razões de fluxo O₂/Ar.</i>	160
<i>Figura 5.9 – a) Características corrente-tensão para filmes depositados com diferentes razões O₂/Ar; b) Representação da densidade de corrente segundo o mecanismo de Poole-Frenkel, para filmes depositados com uma razão de fluxo O₂/Ar de 0,2.</i>	162
<i>Figura 5.10 – Variação da razão de deposição em função da pressão total no interior da câmara.</i>	163
<i>Figura 5.11 – a) Difractogramas de XRD e b) Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) obtidos por modelação dos resultados de elipsometria para os filmes depositados a diferentes pressões.</i>	164
<i>Figura 5.12 – a) Característica C-V de estruturas MIS e b) Característica corrente-tensão para filmes depositados a diferentes pressões.</i>	165
<i>Figura 5.13 – a) Difractogramas de XRD de dielétricos após tratamento térmico a diferentes temperaturas; b) Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) obtidos por modelação dos resultados de elipsometria.</i>	167
<i>Figura 5.14 – Imagens de SEM para filmes de óxido de háfnio a) antes e b) após tratamento térmico a 500°C.</i>	168
<i>Figura 5.15 – Característica C-V após tratamento térmico a diferentes temperaturas.</i>	168
<i>Figura 5.16 - Característica I-V para estruturas MIS após tratamento térmico a diferentes temperaturas; b) Representação da densidade de corrente segundo o mecanismo de Poole-Frenkel antes e após tratamento térmico a 500°C.</i>	169
<i>Figura 6.1 – Estrutura do TFT proposto por Lilienfield em 1933. Adaptado da referência [5].</i>	178
<i>Figura 6.2 – Esquema do primeiro TFT produzido por Weimer. Adaptado da referência [7].</i>	179
<i>Figura 6.3 – Representação em secção de um TFT e de um MOSFET.</i>	181
<i>Figura 6.4 – Configurações horizontais possíveis em TFTs.</i>	181

Figura 6.5 – Aproximação gradual de canal para um TFT.	182
Figura 6.6 – Curva de transferência de um TFT: a) representação linear e b) representação logarítmica.....	185
Figura 6.7 – Curvas de saída de um TFT.....	186
Figura 6.8 – a) Analisador Agilent 4155C e caixa escura b) Microprovador Cascade M150.	187
Figura 6.9 – Esquema da configuração dos TFTs de silício policristalino.	188
Figura 6.10 – Curva de transferência de um TFT com camada activa de silício policristalino depositado por LPCVD a 625°C.	190
Figura 6.11 - Curva de transferência de um TFT com camada activa obtida por SPC.....	191
Figura 6.12 – Curvas de transferência para TFTs produzidos com camada activa obtida por MIC usando diferentes espessuras de níquel.	192
Figura 6.13 – a) Esquema do TFT de silício policristalino obtido por MILC integrando óxido de háfnio como dieléctrico; b) Imagem do TFT obtida através de microscópio óptico.....	195
Figura 6.14 – Curva de transferência para o TFT com camada activa obtida por MILC integrando óxido de háfnio como dieléctrico.	197
Figura 6.15 – Efeito do tratamento térmico: a) características de transferência e b) corrente de porta em TFTs de silício policristalino obtido por MILC integrado óxido de háfnio como dieléctrico.	198
Figura 6.16 – Curvas de saída: a) sem tratamento térmico; b) após tratamento térmico a 200°C.....	199
Figura 6.17 – Curva de transferência de um TFT de silício policristalino com camada activa de.....	200
Figura 6.18 - Curva de transferência de TFTs de silício policristalino com diferentes comprimentos de canal.	201
Figura 6.19 – a) Curva de saída de um TFT de silício policristalino com canal de 30 micrómetros; b) Variação da resistência on com o comprimento do canal.	202
Figura 6.20 – a) Variação da resistência do canal e de contacto com V_{GS} ; b) Representação do inverso do declive da relação linear entre a resistência on e o comprimento do canal em função de V_{GS}	203
Figura 6.21 – a) Esquema da estrutura de TFTs de silício nanoestruturado integrando óxido de háfnio como dieléctrico, numa configuração staggered bottom gate; b) Imagem do TFT obtida por microscópio óptico.	205
Figura 6.22 – Curva de transferência de um TFT de silício nanoestruturado integrando óxido de háfnio como dieléctrico.....	206
Figura 6.23 – Curva de saída do TFT de silício nanoestruturado.....	207
Figura 6.24 – a) Esquema da estrutura de TFTs de silício nanoestruturado utilizando ATO como dieléctrico; b) Imagem do TFT obtido por microscópio óptico.	207
Figura 6.25 - Curva de transferência de um TFT de silício nanoestruturado utilizando ATO como dieléctrico. Comparação entre a deposição com grelha ou sem grelha de protecção do substrato.	208
Figura 6.26 – Função dieléctrica do silício nanoestruturado obtido com ou sem grelha de protecção do substrato durante a deposição.....	209
Figura 7.1 - Curva de transferência de um TFT de GIZO integrando óxido de háfnio como dieléctrico.....	224

Índice de tabelas

<i>Tabela 1.I – Tabela resumo das propriedades electro-ópticas do silício intrínseco em função da sua estrutura.</i>	14
<i>Tabela 1.II – Receitas (em milhões dólares) previstos para o mercado de mostradores planos com matrizes activas de silício policristalino [47].</i>	16
<i>Tabela 1.III – Aplicações de mostradores planos de matriz activa de silício policristalino.</i>	16
<i>Tabela 2.I – Valores de energia de activação para as diferentes etapas do processo de SPC.</i>	30
<i>Tabela 2.II – Estrutura de alguns silicetos com interesse no processo de cristalização de silício [98].</i>	36
<i>Tabela 2.III – Temperatura de formação e estrutura dos silicetos no sistema silício amorfo/níquel [98].</i>	37
<i>Tabela 3.I – Regimes de polarização numa estrutura MIS.</i>	72
<i>Tabela 4.I – Condições utilizadas na deposição de filmes intrínsecos de silício por LPCVD.</i>	80
<i>Tabela 4.II – Parâmetros obtidos através da modelação dos resultados experimentais de elipsometria para filmes depositados sobre óxido de silício e vidro.</i>	83
<i>Tabela 4.III – Resultados obtidos para os parâmetros utilizados na modelação dos resultados experimentais de elipsometria para filmes depositados por LPCVD a diferentes temperaturas.</i>	88
<i>Tabela 4.IV – Resultados obtidos para os parâmetros utilizados na modelação dos resultados experimentais de elipsometria para filmes depositados por LPCVD a diferentes pressões.</i>	93
<i>Tabela 4.V – Resultados obtidos para os parâmetros utilizados na modelação dos resultados experimentais de elipsometria para filmes depositados por LPCVD usando diferentes fluxos de SiH₄.</i>	96
<i>Tabela 4.VI – Condições de cristalização utilizadas no processo de SPC.</i>	98
<i>Tabela 4.VII – Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de elipsometria para diferentes temperaturas de cristalização em filmes com 200 nm.</i>	100
<i>Tabela 4.VIII – Resumo das condições de recozimento utilizadas na cristalização induzida por metal.</i>	105
<i>Tabela 4.IX – Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de elipsometria após tratamento térmico na presença de crómio, molibdénio e titânio.</i>	106
<i>Tabela 4.X – Fracções cristalinas determinadas por elipsometria para amostras cristalizadas com níquel, alumínio e ouro.</i>	108
<i>Tabela 4.XI – Resumo das condições experimentais utilizadas.</i>	111
<i>Tabela 4.XII – Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de elipsometria usando os diferentes modelos.</i>	115
<i>Tabela 4.XIII – Parâmetros obtidos com modelos A e C no ajuste teórico dos resultados experimentais de elipsometria em filmes de silício policristalino obtidos por LPCVD e SPC.</i>	117
<i>Tabela 4.XIV – Condições experimentais utilizadas no estudo da influência da razão metal/silício.</i>	118
<i>Tabela 4.XV – Condições experimentais para o estudo do efeito da temperatura de cristalização.</i>	126
<i>Tabela 4.XVI – Paramentos obtidos por modelação dos resultados de elipsometria.</i>	131
<i>Tabela 4.XVII – Condições experimentais utilizadas no estudo do processo de MILC.</i>	133
<i>Tabela 5.I – Evolução da espessura do dieléctrico de porta e previsão da Intel® para a introdução de materiais de elevada permitividade [9,10].</i>	146
<i>Tabela 5.II – Resumo de algumas características relevantes de óxidos simples considerados como dieléctricos de elevada permitividade.</i>	152
<i>Tabela 5.III – Condições experimentais utilizadas no processamento de dieléctricos por pulverização catódica.</i>	154

<i>Tabela 5.IV – Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de elipsometria espectroscópica pela dispersão de Tauc-Lorentz para dieléctricos depositados com diferentes razões de fluxo O_2/Ar.</i>	159
<i>Tabela 5.V – Parâmetros obtidos da característica C-V em função da razão de fluxos O_2/Ar.</i>	161
<i>Tabela 5.VI – Parâmetros obtidos do ajuste pelo mecanismo de Poole-Frenkel para dieléctricos depositados com diferentes razões de fluxos O_2/Ar.</i>	163
<i>Tabela 5.VII – Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de elipsometria espectroscópica pela dispersão de Tauc-Lorentz para dieléctricos depositados a diferentes pressões.</i>	164
<i>Tabela 5.VIII – Parâmetros obtidos da característica C-V em função da pressão de deposição.</i>	166
<i>Tabela 5.IX - Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de elipsometria pela dispersão de Tauc-Lorentz para tratamento térmico pós-deposição a diferentes temperaturas.</i>	167
<i>Tabela 5.X – Parâmetros obtidos da modelação dos resultados de elipsometria para tratamento térmico a diferentes temperaturas.</i>	169
<i>Tabela 5.XI – Comparação dos parâmetros obtidos do ajuste pelo mecanismo de Poole-Frenkel, antes e após tratamento térmico a 500°C.</i>	169
<i>Tabela 6.I – Condições de processamento de TFTs de silício policristalino obtido por diferentes técnicas utilizando ATO como dieléctrico.</i>	189
<i>Tabela 6.II – Parâmetros eléctricos obtidos das curvas de transferência para TFTs de silício policristalino obtido por diferentes técnicas.</i>	193
<i>Tabela 6.III – Condições de processamento de TFTs de silício policristalino obtido por MILC.</i>	196
<i>Tabela 6.IV – Parâmetros eléctricos de TFT de silício policristalino obtido por MILC integrando óxido de háfnio como dieléctrico.</i>	198
<i>Tabela 6.V – Parâmetros eléctricos de um TFT de silício policristalino com camada activa de 80 nm.</i>	200
<i>Tabela 6.VI - Parâmetros eléctricos para TFTs de silício policristalino com diferentes comprimentos de canal.</i>	201
<i>Tabela 6.VII – Condições de processamento de TFTs de silício nanoestruturado.</i>	205
<i>Tabela 6.VIII - Parâmetros eléctricos para o TFT de silício nanoestruturado integrando óxido de háfnio como dieléctrico.</i>	206
<i>Tabela 6.IX – Comparação dos parâmetros eléctricos de TFTs de silício nanoestruturado em função do uso da grelha de protecção durante o processo de deposição da camada activa.</i>	208
<i>Tabela 6.X – Parâmetros da dispersão de Tauc-Lorentz obtidos da modelação dos resultados de elipsometria de silício nanoestruturado depositado com ou sem grelha de protecção do substrato.</i>	209
<i>Tabela 7.I - Parâmetros eléctricos para o TFT de GIZO integrando óxido de háfnio como dieléctrico.</i>	224

1. Introdução

A importância do silício como material semicondutor é inquestionável, estando ligado à expansão e massificação da indústria da microelectrónica, que ocorreu na segunda metade do século XX. Para isso muito contribuiu a sua abundância na crosta terrestre, além da possibilidade de ser produzido na forma de filme fino ou em volume, com diferentes estruturas e propriedades, conferindo-lhe uma flexibilidade muito grande em termos de aplicações.

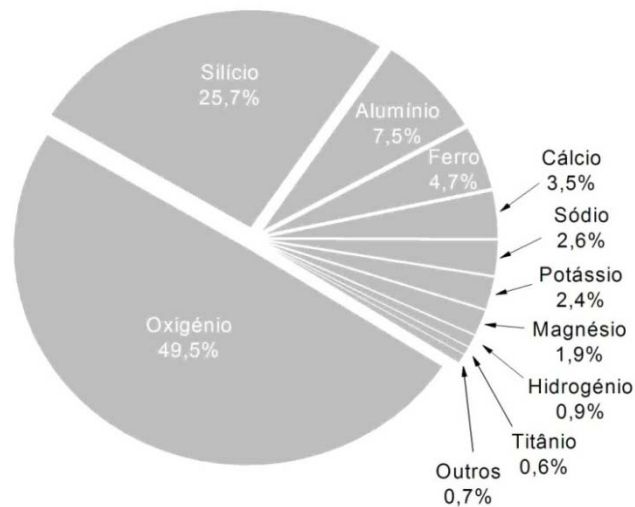


Figura 1.1 – Abundância relativa dos dez principais elementos que constituem a crosta terrestre [1].

O interesse pelo silício com estrutura policristalina é contemporâneo da grande expansão da indústria da microelectrónica. Entre o final da década de 60 e princípio da década de 70 do século XX, este material começou a ser utilizado na produção de circuitos integrados baseados na tecnologia *MOS (Metal Oxide Semiconductor)* como contacto eléctrico [2], eléctrodo de porta [3,4] e isolamento dieléctrico [4]. A possibilidade de obter junções p-n utilizando silício policristalino dopado, quer durante a deposição ou posteriormente por difusão, levaram à sua aplicação também em dispositivos activos como díodos [5] ou células solares [6]. O facto de a condutividade do silício policristalino poder ser controlada através de dopagem permite a utilização deste material em resistências (baixa condutividade/dopagem) [7] ou emissores em transístores bipolares (alta condutividade/dopagem) [8].

Mais recentemente, com o desenvolvimento de novas técnicas de cristalização, o silício policristalino começou a ser utilizado como camada activa em transístores de filme fino (*TFTs – Thin Film Transistors*) [9,10]. O excelente desempenho eléctrico destes dispositivos possibilita não só a sua utilização em matrizes activas, mas também nos circuitos de

endereçamento de mostradores, permitindo integrar ambos elementos no mesmo substrato [11].

1.1. Silício policristalino

O silício é um semiconductor covalente, sendo as propriedades físicas e químicas condicionadas, em grande medida, pelo tipo de estrutura. No caso concreto do silício policristalino, sendo composto por grãos com diferentes orientações, a existência de defeitos estruturais, como lacunas, fronteiras de grão e falha de planos cristalinos, levam a que este material apresente características típicas tanto de uma estrutura cristalina como de uma estrutura amorfa.

Diferentes definições têm sido propostas para descrever filmes finos compostos por mistura de fase amorfa com fase cristalina, função da sua percentagem em volume e dimensão de grão, tais como silício microcristalino [12,13] ou nanocristalino [14]. Silício nanoestruturado [15], protocristalino [16] ou polimorfo [17] são outras denominações utilizadas para definir a presença de zonas com ordem estrutural a curta distância melhorada, inseridas numa matriz maioritariamente amorfa. Na Figura 1.2 a) e b) são mostradas imagens em secção de exemplos de filmes denominados policristalinos e microcristalinos, respectivamente. No primeiro caso a imagem foi obtida por microscopia electrónica de varrimento (*SEM – Scanning Electron Microscopy*) e no segundo por microscopia electrónica de transmissão (*TEM – Transmission Electron Microscopy*). A Figura 1.2 c) mostra uma imagem de *TEM* de um filme nanoestruturado.

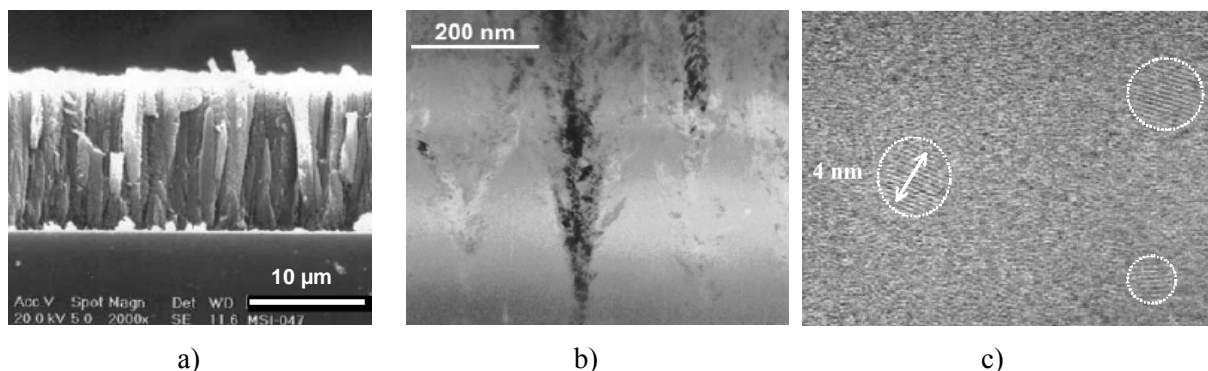


Figura 1.2 – Exemplos de filmes finos de: a) silício policristalino [18], b) silício microcristalino [13] e c) silício nanoestruturado [17].

Neste trabalho será utilizada a denominação de silício policristalino, de modo a manter a uniformidade de nomenclatura, uma vez que foram obtidas diferentes fracções cristalinas e dimensões de grão.

1.1.1. Estrutura

O silício policristalino pode ser considerado como um material heterogêneo, constituído por cristais de átomos de silício (grãos) em contacto entre si. A diferença em relação ao silício cristalino consiste, essencialmente, na orientação aleatória destes grãos relativamente uns aos outros, o que origina uma quebra na ordem estrutural em determinadas regiões, denominadas de fronteiras de grão, como é ilustrado na Figura 1.3 b).

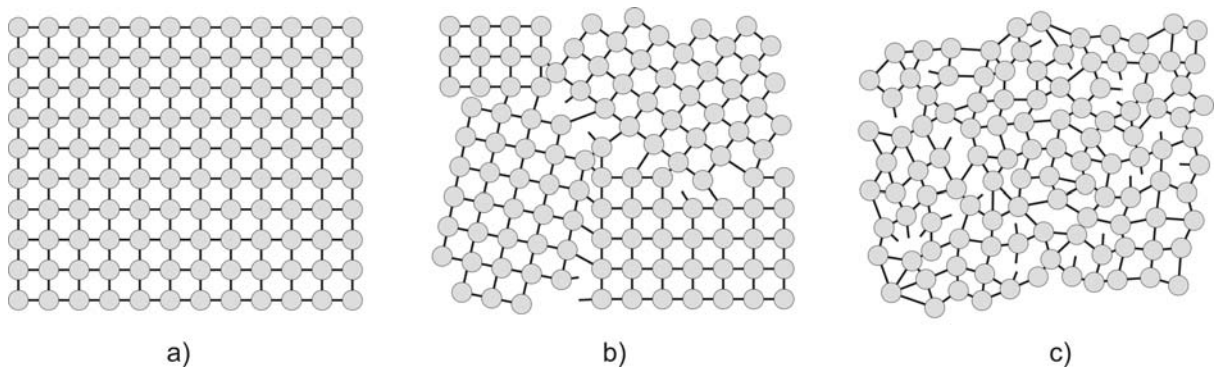


Figura 1.3 – Ilustração da estrutura do silício: a) cristalino – ordem a longa distância, b) policristalino – ordem a média distância e c) amorfo – ordem apenas a curta distância.

Dentro dos grãos, a estrutura atômica é idêntica à do silício cristalino, isto é, tipo diamante com coordenação tetragonal, de ligação covalente, onde cada átomo de silício se encontra ligado a quatro átomos vizinhos, como mostra a Figura 1.4. Este tipo de estrutura pertence ao sistema cúbico, podendo ser interpretada como duas redes cúbicas de face centradas interpenetradas, desfasadas ao longo da diagonal do cubo de uma distância igual a $\frac{1}{4}$ do comprimento de ligação. O parâmetro de rede da célula unitária para o silício é de 0,543 nanómetros (nm) [19].

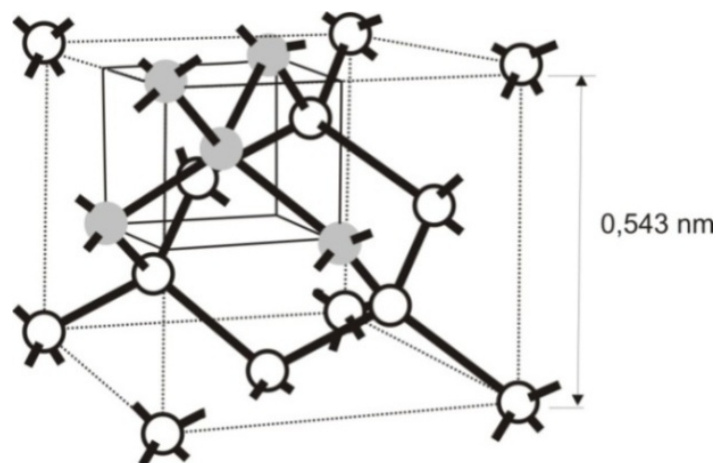


Figura 1.4 – Esquema da célula unitária do silício cristalino.

Idealmente, a estrutura dentro do grão seria perfeita e isenta de defeitos. Porém, à semelhança do que acontece no silício cristalino, podem existir defeitos como deslocamentos, lacunas, átomos intersticiais e falha de planos atômicos, que originam a distorção do parâmetro de rede [20], como é representado na Figura 1.5. Além destes, defeitos como micro-torsões (*microtwins*) podem ocorrer quando o silício policristalino é depositado por decomposição química de vapores (*CVD – Chemical Vapor Deposition*) [21].

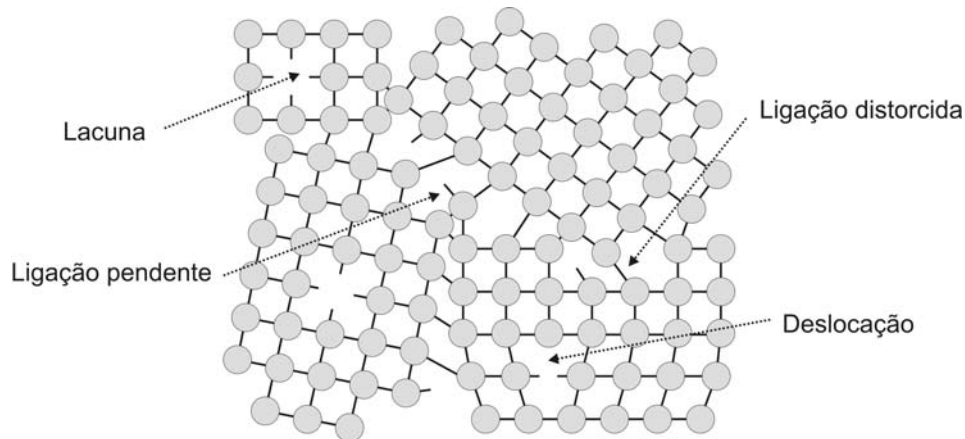


Figura 1.5 – Representação dos defeitos comuns no silício policristalino.

Por outro lado, as fronteiras de grão são regiões com estrutura desordenada e elevada densidade de defeitos. Tipicamente, existem nestas regiões alterações nos comprimentos e/ou ângulos das ligações covalentes. Outro tipo de defeito muito comum é originado por ligações incompletas ou quebradas – ligações pendentes/flutuantes. A elevada densidade de defeitos tornam as fronteiras de grão em locais preferenciais para a segregação de contaminantes ou impurezas dopantes intencionalmente adicionadas [22].

1.1.2. Estrutura electrónica

Sendo um material heterogêneo, a distribuição da densidade de estados no silício policristalino é determinada não só pelos defeitos existentes nas fronteiras de grão, como também pelos existentes no seu interior. Além disso, a quebra de ordem estrutural nas fronteiras de grão cria uma descontinuidade na periodicidade do potencial electrónico, influenciando a estrutura de bandas de energia e, conseqüentemente, a função dielétrica complexa do silício policristalino [23]. Esta última, por sua vez, descreve as propriedades ópticas do material e, além de fornecer informações importantes sobre a estrutura de bandas, reflecte também o efeito de modificações estruturais como, por exemplo, alteração do tamanho de grão, fracção cristalina, rugosidade ou porosidade [24-26].

1.1.2.1. Densidade de estados

Idealmente, os grãos são considerados livres de defeitos, existindo um hiato isento de estados energéticos que separa os estados permitidos (banda de valência e banda de condução). Porém, devido à distorção e quebra de ligações, as regiões de fronteira de grão possuem uma estrutura complexa, normalmente constituída por algumas camadas atômicas desordenadas, que podem ser tratadas como zonas praticamente amorfas [27]. Nestas regiões, as distorções no ângulo e comprimento das ligações covalentes podem originar estados de tensão localizados. Pelo facto das orbitais p (banda de valência) e as sp (banda de condução) serem assimétricas, aparecem estados nas caudas das bandas, mais pronunciado no caso da banda de valência [28]. Estes podem resultar também de defeitos dentro dos grãos, como deslocamentos e lacunas. Por outro lado, as ligações pendentes criam estados profundos no hiato, que podem tornar-se muito activos electricamente, actuando como “centros” aceitadores ou dadores de portadores, dependendo da posição do nível de Fermi. Este tipo de defeito deve ser minimizado, sendo normalmente utilizado o tratamento por plasma de hidrogénio com o objectivo de passivar as ligações pendentes [29].

Numa primeira abordagem, o efeito das fronteiras de grão pode ser interpretado utilizando a aproximação de meio efectivo (*EMA - Effective Medium Approximation*), introduzindo uma densidade de estados efectiva no hiato do silício policristalino, como mostra a Figura 1.6. Esta interpretação foi sugerida por Hirose para explicar os resultados por si obtidos em medidas de condutividade (nomeadamente em termos de energia de activação em filmes finos intrínsecos), medidas de absorção óptica para energias inferiores ao hiato e medidas de ressonância electrónica de *spin* (*ESR - Electron Spin Resonance*) [30].

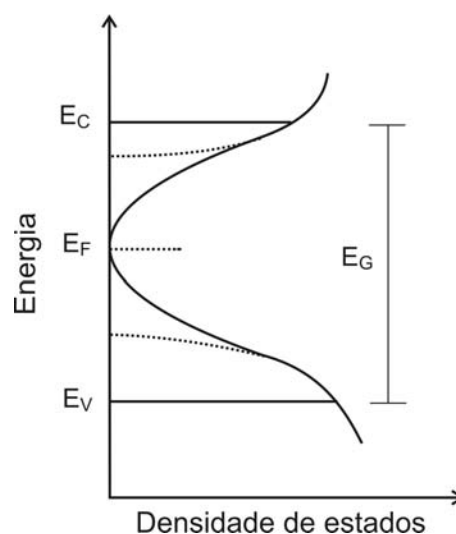


Figura 1.6 – Modelo da densidade de estados electrónicos no silício policristalino intrínseco.

Adaptado da referência [30].

Foi sugerida a existência de estados de cauda (linhas a tracejado), que se estendem a partir das bandas de condução (E_C) e valência (E_V), bem como de estados profundos ao longo do hiato energético (E_G). A existência destes estados localizados dificulta o deslocamento do nível de Fermi (E_F) para o interior da banda de transporte, o que irá influenciar o comportamento eléctrico dos filmes de silício policristalino e, conseqüentemente, dos dispositivos produzidos tendo como base este material, nomeadamente *TFTs*.

No silício policristalino intrínseco existem mais estados dadores (próximos da banda de valência) que aceitadores (próximos da banda de condução), o que faz com que a posição do nível de Fermi no hiato esteja ligeiramente deslocada para a banda de condução, de modo a satisfazer o princípio de neutralidade de carga, tal como acontece no silício amorfo [31].

1.1.2.2. Estrutura de bandas e função dieléctrica

Dentro dos grãos, a estrutura de bandas no silício policristalino é semelhante à do silício cristalino. O mínimo da banda de condução está deslocado, em termos de vector de onda, do máximo da banda de valência, o que requer uma mudança de momento para que ocorram transições para a energia mínima de separação (hiato energético - E_G). A Figura 1.7 mostra o esquema da estrutura de bandas do silício cristalino, onde é indicado o hiato indirecto, com um valor de, aproximadamente, 1,12 eV, que ocorre ao longo dos seis principais eixos de simetria cúbica (direcções $\langle 100 \rangle$), entre o centro e o limiar da primeira zona de Brillouin [32].

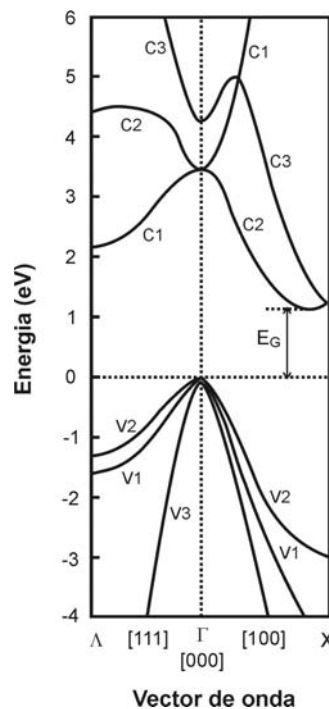


Figura 1.7 – Esquema da estrutura de bandas de energia do silício cristalino, reduzida à primeira zona de Brillouin, tendo como referência o topo da banda de valência. Adaptado da referência [32].

A função dielétrica do silício cristalino (Figura 1.8) resulta da contribuição de várias transições electrónicas que ocorrem, para diferentes energias, em toda a zona de Brillouin [33]. Na região do infravermelho próximo / visível / ultravioleta, a parte imaginária da função dielétrica do silício cristalino é caracterizada pela presença de dois pontos críticos para energias a rondar 3,4 e 4,3 eV, associados com as transições electrónicas designadas de E'_0 , E_1 e E_2 [33]. Na realidade, o primeiro ponto crítico contém, essencialmente, a contribuição da primeira transição directa permitida de V2 para C1 (E'_0) no ponto Γ da zona de Brillouin (detectável pelo “ombro” observado para energias ligeiramente abaixo do pico centrado em 3,4 eV – ver Figura 1.8), degenerada ao longo das direcções [111] (ponto Λ) (transição E_1) [34-36]. A natureza de E_2 (centrada em 4,3 eV) é mais complexa, pois conta com a contribuição das transições de V2-C2 e V2-C1, na região do ponto X da zona de Brillouin [35]. Para mais altas energias (5,24 eV), e na mesma região de E_1 (ponto Λ), acontece ainda a transição E'_1 (V2-C2), mas a sua contribuição para a função dielétrica é fraca [35].

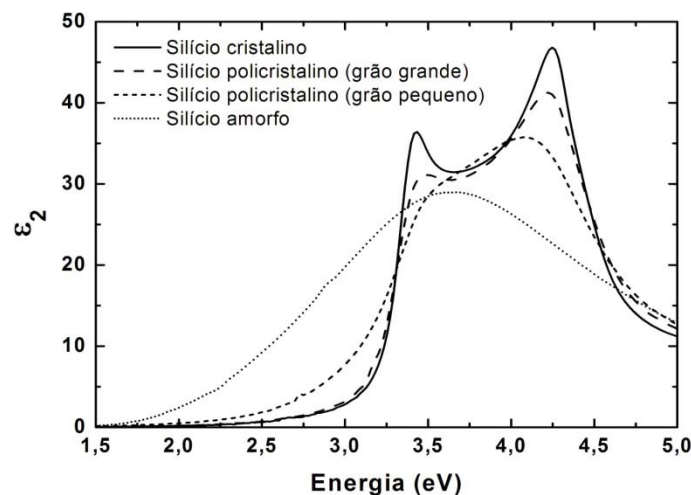


Figura 1.8 – Parte imaginária da função dielétrica do silício em função da estrutura. Adaptado da referência [37].

O facto de o silício policristalino ser um material heterogéneo origina algumas particularidades na função dielétrica quando comparada com a do silício cristalino. À semelhança do que acontece com a densidade de estados, também a função dielétrica pode ser descrita através de uma aproximação efectiva de meios, como uma mistura de silício cristalino e amorfo [37].

Como mostra a Figura 1.8, as alterações na estrutura de bandas, originam um decréscimo na intensidade das transições nos pontos críticos, bem como o alargamento das caudas associadas. Verifica-se também uma diminuição da energia para a qual ocorrem as transições E_2 , uma vez que estas são mais afectadas pelas alterações na banda de condução. É

também visível o aparecimento de uma cauda para energias inferiores ao limiar da primeira transição directa. Estes efeitos são mais pronunciados quando o grão é de pequena dimensão, pois a elevada densidade de fronteiras de grão origina a dispersão de portadores livres, resultando no alargamento e redução da amplitude dos picos associados aos pontos críticos.

A presença de fracções amorfas em filmes finos de silício policristalino pode, no entanto, não restringir-se apenas à contribuição das fronteiras de grão, resultando também da existência de zonas efectivamente amorfas, consequência das técnicas de processamento utilizadas [26]. A perda de periodicidade em estruturas amorfas, e consequente indefinição do vector de onda, leva ao desaparecimento dos pontos críticos na função dieléctrica [33].

Uma vez que a função dieléctrica representa a polarizabilidade por unidade volume, também a diminuição da densidade do material pode contribuir para a redução do seu valor.

1.1.3. Condução eléctrica

No princípio da década de 70 do século XX foram elaboradas duas teorias para explicar a influência das fronteiras de grão no comportamento eléctrico do silício policristalino. Uma vez que as primeiras aplicações recorriam a silício dopado, normalmente com boro, fósforo ou arsénico, os primeiros modelos criados basearam-se no material extrínseco. O comportamento do material intrínseco poderá, no limite, ser comparado ao do silício policristalino com uma concentração reduzida de átomos dopantes.

1.1.3.1. As primeiras teorias

A primeira teoria, e a menos consensual, para explicar o comportamento eléctrico do silício policristalino foi elaborada em 1972 por Cowher e Sedgwick, à qual foi dado o nome de “teoria de segregação de dopante” [38]. Foi sugerido que as fronteiras de grão actuam como locais preferenciais de segregação dos átomos dopantes, que aí se tornam inactivos, fazendo com que a concentração de portadores livres nos grãos seja mais baixa até que aconteça a saturação dessas regiões. Contudo, esta teoria foi posta em causa, uma vez que caso a redução na concentração de portadores resultasse apenas da segregação dos átomos dopantes seria de esperar que este fenómeno fosse dependente do tipo de impureza. Tal não acontece, pois foi verificado que tanto o fósforo como o boro apresentam um comportamento semelhante quando usados como dopante no silício policristalino [39].

Uma segunda teoria, que teve como mentor Kamins [39], defende que a desordem estrutural nas fronteiras de grão, com um número elevado de defeitos originados por ligações incompletas, conduz à formação de estados energéticos no hiato. Estes funcionam como centros armadilha para os portadores de carga, reduzindo a sua concentração efectiva. Após

capturarem os portadores, os estados armadilha ficam electricamente carregados, criando uma barreira de potencial (E_B) na fronteira de grão, que reduz a mobilidade de portadores livres. Com base nesta teoria, para uma mesma concentração de átomos dopantes, independentemente do grau de dopagem, a concentração de portadores livres e a sua mobilidade é menor num material policristalino que num material monocristalino. A Figura 1.9 mostra um esquema unidimensional do diagrama de bandas para o silício policristalino tipo n, com um tamanho de grão (L_G) constante. A presença de estados armadilha activos nas fronteiras de grão induz o encurvamento nas bandas de energia. É criada uma região de carga espacial (X), constituída pelos átomos ionizados (qN , dadores nestes caso) em cada lado da fronteira de grão, de modo a manter a neutralidade de carga total e compensar as cargas equivalentes armadilhadas (qQ_t). Idealmente, a extensão da região de carga espacial é menor que o tamanho de grão, o que significa que uma parte deste não é afectada.

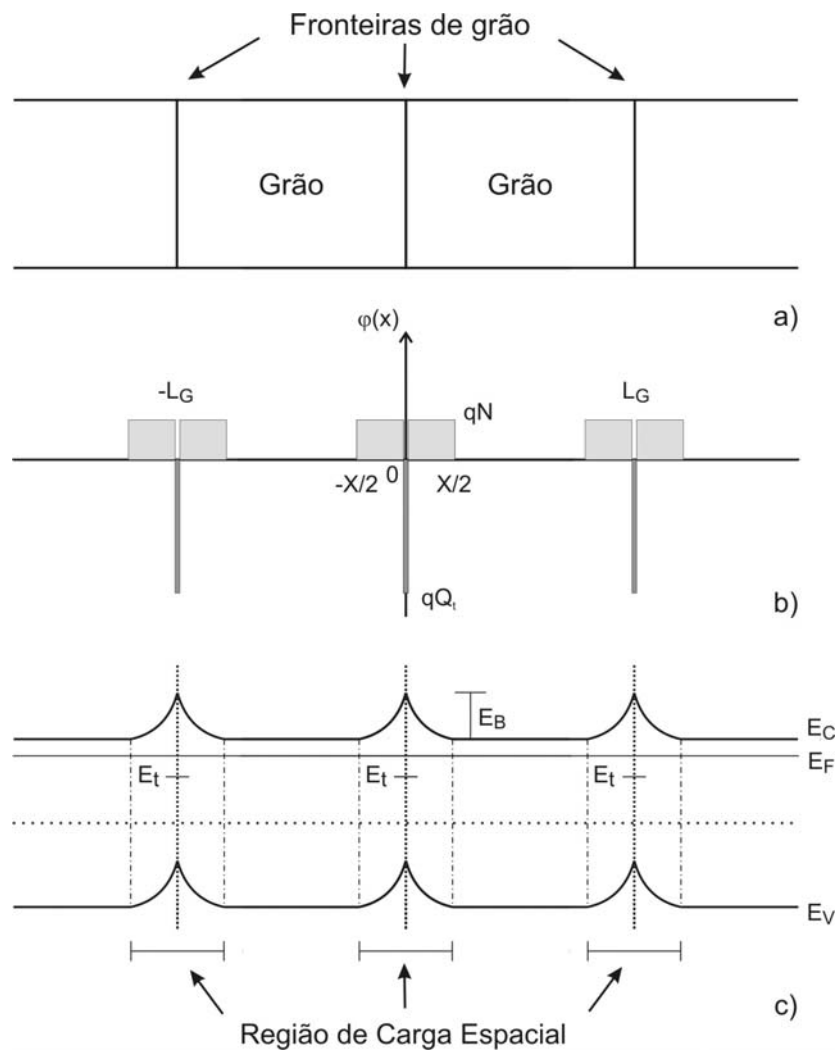


Figura 1.9 – Modelo unidimensional da a) estrutura, b) distribuição de carga e c) bandas de energia no silício policristalino, segundo a teoria de Kamins.

1.1.3.2. Modelos de Seto e Bacaranni

Foi Seto que, em 1975, propôs o primeiro modelo realístico para descrever o comportamento eléctrico do silício policristalino [40]. De modo a explicar o mínimo na mobilidade no ponto crítico de dopagem e a dependência da resistividade em função da temperatura (activação térmica) por si observados, Seto baseou-se na teoria do armadilhamento de portadores de Kamins. Estabelecendo alguns pressupostos, como a presença apenas de um tipo de impurezas dopantes, totalmente ionizadas e uniformemente distribuídas, e tamanho de grão uniforme, concluiu que o valor da barreira de potencial associada às fronteiras de grão é função da concentração de dopante.

Seto estabeleceu que abaixo de uma concentração crítica (N^*), ocorre apenas a ionização parcial dos estados armadilha nas fronteiras de grão, por captura de portadores livres, levando à formação de uma região de depleção por todo o grão, ficando o nível de Fermi deslocado para o interior do hiato energético. À medida que a concentração de impurezas dopantes aumenta, mais estados armadilha são ionizados, diminuindo a depleção no interior do grão. Contudo, isto faz com que a barreira de potencial aumente, sendo também função do tamanho de grão. Para uma densidade de estados armadilha fixa, o valor da barreira de potencial é dado por:

$$E_B = \frac{q^2 N L_G^2}{8 \epsilon_r \epsilon_0} \quad (1.1)$$

onde ϵ_r e ϵ_0 são respectivamente a permitividade do silício e do vazio.

Acima da concentração crítica, dada pela razão entre a densidade de estados armadilha e o tamanho de grão, os primeiros ficam totalmente ionizados, deixando os grãos de estar totalmente depletidos. A barreira de potencial começa então a diminuir, sendo dada por:

$$E_B = \frac{q^2 Q_t^2}{8 \epsilon_r \epsilon_0 N} \quad (1.2)$$

Neste caso, a barreira de potencial é independente do tamanho de grão e, se a concentração de impurezas dopantes for muito elevada, tende a desaparecer. Isto explica a razão pela qual a resistividade do silício policristalino aproxima-se do valor observado no silício cristalino para altos níveis de dopagem.

A posição dos estados armadilha no hiato energético (E_t) não tem influência no valor da barreira de potencial, pois consideram-se totalmente ionizados. Neste modelo, os estados armadilha são considerados sempre abaixo do nível de Fermi, como mostra a representação da estrutura de bandas na Figura 1.10.

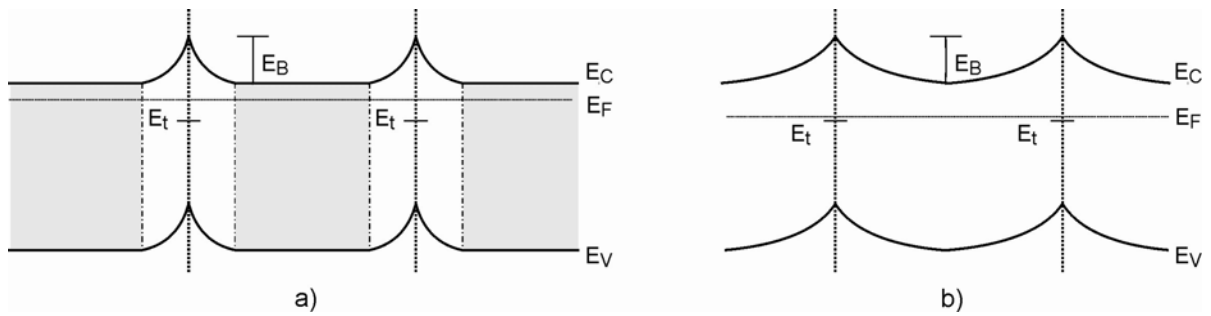


Figura 1.10 – Diagrama de bandas para uma concentração de impurezas dopantes a) maior que a concentração crítica e b) menor que a concentração crítica, segundo o modelo de Seto [40].

A Figura 1.11 a) ilustra a variação da barreira de potencial em função da concentração de impurezas dopantes, obtida recorrendo às equações (1.1) e (1.2). Esta aumenta linearmente até atingir um máximo para a concentração crítica de impurezas dopantes. A partir desse ponto, decresce rapidamente, em função de $1/N$, independentemente do tamanho de grão.

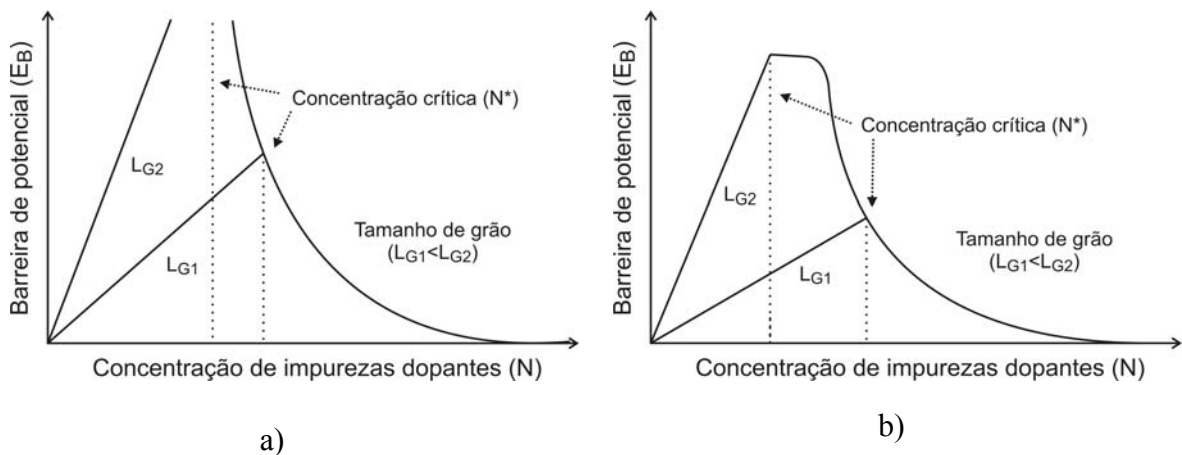


Figura 1.11 – Dependência da barreira de potencial em função da concentração de impurezas dopantes e tamanho de grão: a) segundo o modelo de Seto e b) alteração introduzida por Bacarani [41].

O modelo de Seto apresenta uma grande limitação, como pode ser observado na Figura 1.11 a). À medida que o tamanho de grão aumenta, a barreira de potencial torna-se demasiado elevada para ser realista, podendo mesmo apresentar uma descontinuidade na região da concentração crítica. Isto resulta de um incompleto tratamento da densidade efectiva de estados armadilha quando a região de depleção se estende apenas parcialmente no grão, como sugeriu Bacarani [41]. Foi exactamente Bacarani que melhorou o modelo de Seto e incluiu a possibilidade dos estados armadilha estarem parcialmente preenchidos, quando os grãos estão parcialmente depletidos, tendo em conta a ionização progressiva das armadilhas em função da posição do nível de Fermi. Esta alteração ao modelo de Seto, permitiu descrever

melhor o comportamento eléctrico do silício policristalino para concentrações intermédias de impurezas dopantes.

Comparando resultados experimentais com o modelo de Bacaranni, podem retirar-se duas conclusões. Em primeiro lugar, no silício policristalino ocorre tanto a segregação de impurezas dopantes como o armadilhamento de portadores nas fronteiras de grão (pelo menos no caso do fósforo). Isto significa que as duas principais teorias propostas para explicar o comportamento eléctrico do silício policristalino são complementares. Os átomos segregados tornam-se inactivos nas fronteiras de grão, ocupando, contudo, estados diferentes daqueles que servem de armadilha aos portadores livres. Assim, a referência passou a ser o número efectivo de portadores em vez da concentração de átomos dopantes.

A segunda grande conclusão que resulta do trabalho de Bacaranni, corresponde à descoberta do cariz predominantemente monovalente dos estados armadilha nas fronteiras de grão, confirmando que se situam aproximadamente a meio do hiato energético. Isto resultou da comparação de dois modelos de distribuição dos estados armadilha: centrados no hiato ou associados a uma distribuição contínua ao longo deste. O primeiro adaptou-se melhor a valores experimentalmente obtidos para a energia de activação para a condução eléctrica (E_A) em amostras com diferentes graus de dopagem de fósforo.

Segundo o modelo de Bacaranni, o valor de E_A no silício policristalino apresenta dois regimes, como representado na Figura 1.12, existindo uma queda abrupta no seu valor no limite da depleção total dos grãos. Para uma concentração de impurezas dopantes abaixo desse limite, e tomando o meio do hiato como referência, a condutividade eléctrica (σ) apresenta a seguinte dependência:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{1/2 E_G - E_t}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Significa isto que a energia de activação não depende do grau de dopagem, sendo apenas função da posição relativa dos estados armadilha. Uma vez que estes se encontram localizados sensivelmente a meio do hiato, E_t será aproximadamente zero, sendo a energia de activação cerca de metade do valor do hiato energético. Este será o caso do silício policristalino intrínseco.

Acima do limite da depleção total dos grãos, a condutividade e a energia de activação dependem da barreira de potencial nas fronteiras de grão.

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

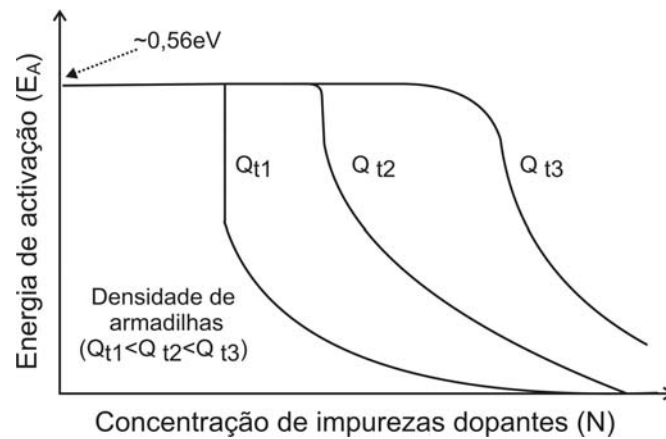


Figura 1.12 – Energia de activação para a condução eléctrica em função da concentração de impurezas dopantes e densidade de estados armadilha, segundo o modelo de Bacaranni [41].

Na realidade, o tamanho de grão não é constante, tendo uma distribuição em torno de um valor médio. Por outro lado, os estados armadilha podem apresentar uma distribuição Gaussiana, com um desvio padrão muito pequeno, centrada em E_t , além de que E_t pode encontrar-se ligeiramente descentrado no hiato, dependendo das condições de processamento do filme [42]. Estas flutuações estatísticas tendem a tornar a transição no valor da energia de activação menos abrupta com o aumento do nível de dopagem, como observado por Seto [40] e Kamins [43].

1.1.3.3. Outros modelos

Em 1981, Mandurah sugeriu mais um melhoramento ao modelo de condução eléctrica do silício policristalino [44], destinado, essencialmente, a explicar as alterações na mobilidade dos portadores após tratamento térmico por períodos longos, a temperaturas abaixo de 1000°C . Estas alterações são atribuídas à segregação dos átomos dopantes, que alteram as propriedades eléctricas e físicas das fronteiras de grão. Devido à desordem estrutural, Mandurah considerou estas regiões como zonas amorfas, com um hiato energético superior ao dos grãos (zonas consideradas cristalinas) e com uma espessura não nula (nos modelos anteriores, a espessura da fronteira de grão era desprezada). Valores típicos de espessura desta região, obtidos por simulação, rondam 1 nanómetro. Ao atribuir uma espessura à fronteira de grão, estipulou que além de emissão termoiónica, o mecanismo de Fowler-Nordheim [44] (efeito de túnel através da barreira de potencial nas fronteiras de grão sob acção de campos eléctricos elevados) pode também contribuir para a condução eléctrica. Tal ajuda a compreender as correntes de fuga em dispositivos de efeito de campo, nomeadamente em TFTs.

No mesmo ano, Lu sugeriu que, para além da contribuição das fronteiras de grão, é importante considerar também a dispersão de portadores de carga dentro dos próprios grãos, no caso em que a barreira de potencial é pequena, como no silício policristalino intrínseco ou fortemente dopado [30].

1.1.4. Resumo das propriedades do silício policristalino

Nas secções anteriores tentou-se explicar a influência de algumas particularidades estruturais do silício policristalino nas suas propriedades electro-ópticas. A Tabela 1.I resume algumas delas, sendo feita a comparação com o silício cristalino e o silício amorfo.

Tabela 1.I – Tabela resumo das propriedades electro-ópticas do silício intrínseco em função da sua estrutura [30,32,37,41,45-47].

	Silício cristalino	Silício policristalino	Silício amorfo
E_G (eV)	1,12	1,12-1,2	1,7-1,9
tipo	indirecto	indirecto	não directo
Máximos ϵ_2 (eV)	3,4 e 4,3	3,4 e 4,3	3,4-3,7
σ escuro ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\sim 10^{-5}$ - 10^{-4}	$\sim 10^{-7}$ - 10^{-5}	$\sim 10^{-12}$ - 10^{-10}
E_A (eV)	$\sim 0,56$	$\sim 0,5$ - $0,6$	$\sim 0,8$ - $0,9$

1.2. Aplicação de silício policristalino a TFTs

Nos últimos trinta anos, o desenvolvimento de TFTs fica irremediavelmente ligado à sua aplicação em mostradores planos de cristal líquido (*LCD - Liquid Crystal Display*), nomeadamente no fabrico de matrizes activas. A importância deste tipo de mostradores nos dias de hoje é inquestionável sendo, de longe, os que encontram o maior número de aplicações. A Figura 1.13 mostra que, segundo as previsões, o mercado de mostradores quase duplicará, em termos de valor, até 2010. Os mostradores de cristal líquido endereçados por matriz activa (*AMLCD - Active Matrix Liquid Crystal Display*) continuarão a dominar as vendas, apesar do forte crescimento previsto para os que recorrem a díodos emissores de luz orgânicos (*OLED - Organic Light Emitting Diode*). Os LCDs de matriz passiva (*PMLCD - Passive Matrix Liquid Crystal Display*) e os mostradores de plasma (*PDP - Plasma Display*) continuarão a representar um valor de mercado inferior ao tradicional tubo de raios catódicos (*CRT - Cathodic Ray Tube*).

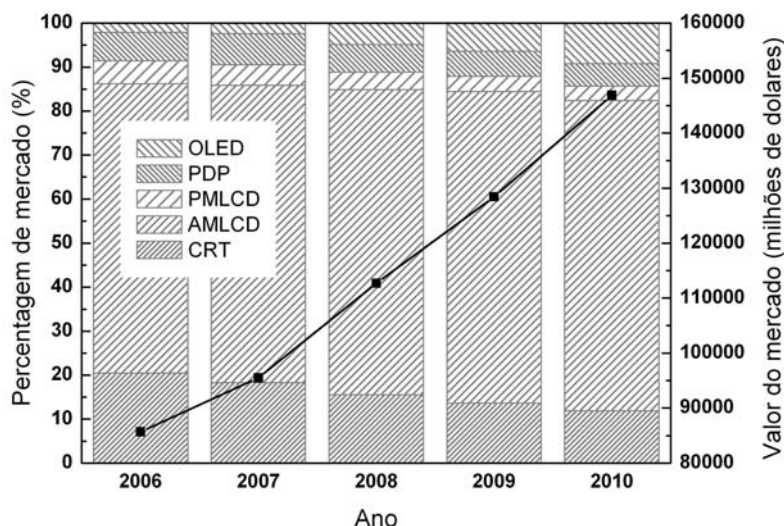


Figura 1.13 - Previsão da evolução do mercado de monitores até ao ano 2010 [48].

Actualmente, os *AMLCDs* recorreram essencialmente a *TFTs* de silício amorfo como camada activa, tirando partido da elevada razão corrente ligado/desligado (I_{on}/I_{off}), compatível com um número de pixels superior a um milhão. Além disso, podem ser produzidos em substratos de grande área e baixo custo, beneficiando da maturidade tecnológica adquirida pela aplicação deste material na indústria de células solares.

Porém, o facto da mobilidade dos portadores ser superior no silício policristalino, possibilita a produção de dispositivos mais pequenos, permitindo razões de abertura maiores, ideal para monitores de pequena dimensão com elevada densidade de pixels. Além disso, a produção de *TFTs* de alto desempenho (elevada mobilidade dos portadores, baixo tempo de resposta e baixa tensão de funcionamento) possibilita também a integração de alguns circuitos de controlo da matriz no mesmo substrato, reduzindo o custo de produção e a complexidade de montagem [11], numa tecnologia conhecida por *SOG* (*System On Glass*). Contudo, os *TFTs* de silício policristalino são também uma solução prática para o sucesso de monitores de alta definição baseados em materiais orgânicos (*AMOLED – Active Matrix Organic Light Emitting Diode*), que operam com correntes relativamente elevadas, que se requerem estáveis, o que se torna complicado, de um ponto de vista tecnológico, recorrendo ao silício amorfo [49].

A Tabela 1.II mostra a evolução prevista, em termos de valor, do mercado dos monitores que recorrem a matrizes activas de silício policristalino, onde é visível, no seguimento do apresentado na Figura 1.13, o enorme crescimento previsto entre 2006 e 2009 para os *AMOLEDs*.

Tabela 1.II – Receitas (em milhões dólares) previstos para o mercado de mostradores planos com matrizes activas de silício policristalino [50].

Aplicação	2006	2007	2008	2009
<i>AMLCD</i>	6165	6951	7770	8855
<i>AMOLED</i>	60	656	1915	3142
Total	6225	7607	9685	11997

Apesar das vantagens proporcionadas pelos *TFTs* de silício policristalino, hoje em dia as matrizes activas são ainda maioritariamente produzidas recorrendo ao silício amorfo, beneficiando da maior maturidade tecnológica deste material. A introdução do silício policristalino tem sido impulsionada pelo desenvolvimento de tecnologias de processamento de baixa temperatura, compatíveis com substratos de baixo custo, como o vidro [9,10], sendo obtido por cristalização, em vez de deposição directa, como será detalhadamente abordado no próximo capítulo.

Até aos dias de hoje, as matrizes activas de silício policristalino têm sido maioritariamente usadas no fabrico de mostradores de pequena/média dimensão, mas de alto desempenho, uma vez que o tamanho reduzido dos *TFTs* permite obter melhor brilho, maior densidade de pixéis e menor consumo energético. Matrizes activas de silício policristalino podem ser encontradas nos equipamentos indicados na Tabela 1.III.

Tabela 1.III – Aplicações de mostradores planos de matriz activa de silício policristalino.

Mostradores até 10 cm (4 “)	Mostradores até 22,5 cm (9”)
Telefones móveis e <i>PDAs</i>	<i>DVDs</i> portáteis
<i>Pagers</i>	Monitores e projectores
Câmaras de vídeo e de fotografia digitais	Mostradores de entretenimento em aviões
Leitores de música e vídeo portáteis	Consolas de navegação e mostradores de
Jogos de vídeo portáteis	entretenimento em automóveis

Como exemplo, esta tecnologia permite que resoluções de 240×320 (*QVGA*) sejam adoptadas em mostradores de telemóveis com dimensões tão pequenas como 4,5 centímetros de diagonal (1,8 polegadas) ou mesmo menores, o que significa uma resolução de, pelo menos, 223 pixéis por polegada (*ppi – pixel per inch*). Em 2005, a Toshiba Matsushita, líder mundial na tecnologia de *TFTs* de silício policristalino em *AMLCDs*, introduziu um mostrador de 2,4 polegadas com uma resolução *VGA* (480×640), o que corresponde 332 *ppi*, para aplicações em telemóveis de última geração [51]. Também em 2005, apresentou o primeiro *AMLCD* de silício policristalino com mostrador sensível ao toque, com integração

dos circuitos de controlo dos sensores e de processamento do sinal recorrendo à tecnologia *SOG* [52]. Já em 2006, apresentou também o monitor *AMLCD* de 12,1 polegadas mais leve (183 g) e fino (2,9 mm) do mercado, usando iluminação com díodos emissores de luz (*LEDs* – *Light Emitting Diodes*), com uma resolução de 1280×800 (*WXGA* 16:10), para aplicações em computadores portáteis [53]. No ano passado, apresentou o maior mostrador *OLED* do mundo, com 20 polegadas, endereçado por *TFTs* de silício policristalino (Figura 1.14 a) [54]. Também em 2007 a Toshiba Matsuhita apresentou o primeiro mostrador circular, possível devido à utilização da tecnologia *SOG*, que reduz o número de pontos de ligação com a electrónica de controlo exterior (Figura 1.14 b) [55].

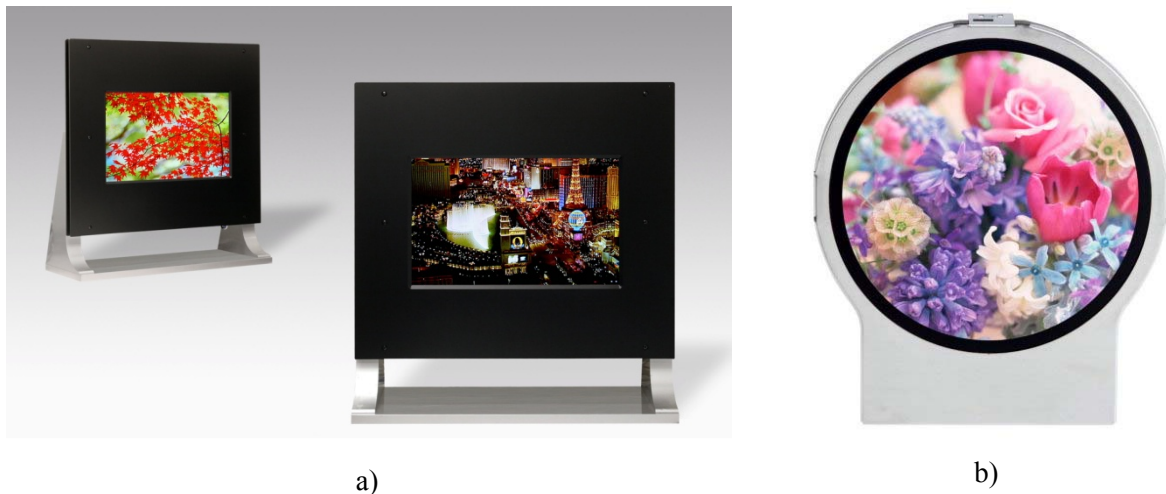


Figura 1.14 – a) Mostrador *OLED* de 20 polegadas endereçado por *TFTs* de silício policristalino [54]; b) Mostrador circular com tecnologia *SOG* [55].

1.3. Referências

- [1] http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/historia_descoberta.htm
- [2] F. Faggin, T. Klein, *Solid-State Electronics*, 13 (1970) 1125-1130
- [3] H. Iizuka, T. Sato, F. Masuoka, K. Ohuchi, H. Hara, H. Tango, M. Ishikawa, Y. Takeishi, *Japanese Journal of Applied Physics*, 42 (1973) 158-166
- [4] I. Kobayashi, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 20, 4 (1972) 399-404
- [5] J. Manoliu, T. Kamins, *Solid-State Electronics*, 15, 10 (1972) 1103-1106
- [6] A. Meinel, M. Meinel, *Physics Today*, 25 (1972) 44-50
- [7] N. Lu, L. Gerzberg, C. Lu, J. Meindl, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 28 (1981) 818-830
- [8] V. Kunz, C. de Groot, S. Hall, P. Ashburn, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 50 (2003) 1480-1486

- [9] A. Hara, F. Takeuchi, M. Takei, K. Suga, K. Yoshino, M. Chida, Y. Sano, N. Sasaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, 41 (2002) 311-313
- [10] M. Kim, N. Song, S. Han, S. Joo, J. Lee, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 233503
- [11] K. Lim, K. Lee, M. Baek, B. Lee, J. Yoon, E. Kim, J. Yu, Y. Park, Y. Yoo, Y. Kim, H. Kang, C. Kim, I. Chung, *Displays*, 27 (2006) 191–196
- [12] L. Houben, M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger, H. Wagner, *Philosophical Magazine A*, 77 (1998) 1447-1460
- [13] J. Bailat, E. Vallat-Sauvain, L. Feitknecht, C. Droz, A. Shah, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 5727-5732
- [14] A. Matsuda, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 59-60 (1983) 767-774
- [15] L. Raniero, I. Ferreira, L. Pereira, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 1945–1948
- [16] R. Collins, A. Ferlauto, G. Ferreira, C. Chen, J. Koh, R. Koval, Y. Lee, J. Pearce, C. Wronski, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 78 (2003) 143-180
- [17] P. Roca i Cabarrocas, A. Fontecuberta i Morral, Y. Poissant, *Thin Solid Films*, 403-404 (2002) 39-46
- [18] J. Lee, K. Kang, S. Kim, K. Yoon, J. Song, I. Park, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 74 (2002) 233–245
- [19] C. Hubbard, H. Swanson, F. Mauer, *Journal of Applied Crystallography*, 8 (1975) 45-48
- [20] J. Kim, J. Lee, K. Nam, *Journal of Applied Physics*, 77, 1 (1995) 95-102
- [21] T. Karakostas, D. Meakin, P. Migliorato, J. Stoemenos, N. Economou, *Journal of Materials Science Letters*, 7 (1988) 247-250
- [22] M. Mandurah, K. Saraswat, C. Helms, T. Kamins, *Journal of Applied Physics*, 51 (1980) 5755-5767
- [23] B. Bagley, D. Aspnes, A. Adams, C. Mogab, *Applied Physics Letters*, 38 (1981) 56-58
- [24] H. Nguyen, R. Collins, *Physical Review B*, 47 (1993) 1911-1917
- [25] H. Fujiwara, J. Koh, P. Rovira, R. Collins, *Physical Review B*, 61 (2000) 10832-10844
- [26] P. Petrik, T. Lohner, M. Fried, L. Biro, N. Khanh, J. Gyulai, W. Lehnert, C. Schneider, H. Ryssel, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 1734-1742
- [27] M. Mandurah, K. Saraswat, T. Kamins, *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-28 (1981) 1163-1171
- [28] M. Cohen, H. Fritzsche, S. Ovshinsky, *Physical Review Letters*, 22 (1969) 1065-1068
- [29] S. Honda, T. Mates, M. Ledinsky, J. Oswald, A. Fejfar, J. Kocka, T. Yamazaki, Y. Uraoka, T. Fuyuki, *Thin Solid Films*, 487 (2005) 152– 156
- [30] M. Hirose, M. Taniguchi, Y. Osaka, *Journal of Applied Physics*, 50 (1979) 377-382

- [31] M. Jacunski, M. Shur, M. Hack, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 43 (1996) 1433-1440
- [32] S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2ª edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1981
- [33] S. Adachi, T. Aoki, *Journal of Applied Physics*, 66, 7 (1989) 3224-3231
- [34] C. Flueraru, M. Gartner, D. Dascalu, C. Rotaru, *Journal de Physique III France*, 6 (1996) 225-235
- [35] S. Adachi, *Journal of Applied Physics*, 71 (1992) 3313-3319
- [36] T. Kang, H. Lee, S. Park, J. Jang, S. Lee, *Journal of Applied Physics*, 92 (2002) 2467-2474
- [37] G. Jellison, Jr., M. Chisholm, S. Gorbalkin, *Applied Physics Letters*, 62 (1993) 3348-3350
- [38] M. Cowher, T. Sedgwick, *Journal of Electrochemical Society*, 119 (1972) 1565-1570
- [39] T. Kamins, *Journal of Applied Physics*, 42 (1971) 4357-4365
- [40] J. Seto, *Journal of Applied Physics*, 46 (1975) 5247-5254
- [41] G. Baccarani, B. Ricco, G. Spadini, *Journal of Applied Physics*, 49 (1978) 5565-5570
- [42] N. Lu, L. Gerzberg, C. Lu, J. Meindl, *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-28 (1981) 818-830
- [43] T. Kamins, *IEEE Transaction on Parts, Hybrids and Package*, PHP-10 (1974) 221-229
- [44] R. Fowler, L. Nordheim, *Proceedings of the Royal Society of London A*, 119 (1928) 173-181
- [45] N. Nickel, N. Johnson, J. Walker, *Physical Review Letters*, 75 (1995) 3720-3723
- [46] I. Ferreira, H. Águas, L. Pereira, E. Fortunato, R. Martins, *Thin Solid Films*, 451-452 (2004) 366-369
- [47] C. Nebel, R. Street, N. Johnson, C. Tsai, *Physical Review B*, 46 (1992) 6803-6814
- [48] http://www.tcz.com/pr_071905_2.htm
- [49] S. Jahinuzzaman, A. Sultana, K. Sakariya, P. Servati, A. Nathan, *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 023502
- [50] http://www.displaysearch.com/cps/rde/xchg/SID-0A424DE8-87576605/displaysearch/hs.xsl/pr_2142.asp
- [51] http://www.tmdisplay.com/tm_dsp/press/2005/05-09-27.htm
- [52] http://www.tmdisplay.com/tm_dsp/press/2005/05-10-12.htm
- [53] http://www.tmdisplay.com/tm_dsp/press/2006/06-04-13.html
- [54] http://www.tmdisplay.com/tm_dsp/press/2007/07-04-09.html
- [55] http://www.tmdisplay.com/tm_dsp/press/2007/07-10-17.html

2. Técnicas de produção de filmes finos de silício policristalino

A produção de silício de elevada qualidade, seja por crescimento epitaxial, ou na forma de filmes finos policristalinos ou amorfos, é normalmente feita recorrendo à deposição química de vapores (*CVD – Chemical Vapor Deposition*) a partir de uma fonte gasosa. Várias técnicas foram desenvolvidas tendo por base o princípio da decomposição de um gás precursor como, por exemplo, a *CVD* à pressão atmosférica (*APCVD - Atmospheric Pressure CVD*) [1], a baixa pressão (*LPCVD – Low Pressure CVD*) [2,3], em ultra alto vácuo (*UHVCVD – Ultra-High Vacuum CVD*) [4], assistida por plasma (*PECVD – Plasma Enhanced CVD*) [5,6] ou catalítica por filamento aquecido (*HWCVD – Hot-Wire CVD*) [7,8].

A técnica de *LPCVD* tem sido a mais utilizada para a deposição de silício policristalino, inclusive em processos industriais, uma vez que apresenta vantagens importantes como a possibilidade de produção em larga escala, elevado tamanho de grão e simplicidade tecnológica. Contudo, e mais recentemente, a cristalização de filmes amorfos tornou-se um processo tecnologicamente relevante, visando a aplicação como camada activa em TFTs [9,10] e em células solares [11,12]. O interesse deteve-se na obtenção de filmes finos policristalinos com propriedades eléctricas e estruturais optimizadas, a temperaturas mais baixas que as normalmente usadas em *LPCVD*, compatíveis com a utilização de substratos de baixo custo. Diferentes técnicas têm sido utilizadas, tais como a cristalização em fase sólida (*SPC – Solid Phase Crystallization*) [13,14], recozimento por laser de exímeros (*ELA - Excimer Laser Annealing*) [15,16], recozimento térmico Rápido (*RTA – Rapid Thermal Annealing*) [17,18] e a cristalização induzida por metal (*MIC – Metal Induced Crystallization*) [19-21], sendo as duas últimas variantes da *SPC*. No entanto, a técnica de *LPCVD* continua a ser utilizada na deposição dos filmes amorfos para posterior cristalização. A baixa incorporação de hidrogénio [22] faz com que seja dispensável a etapa de desidrogenação, necessária para evitar erupções na superfície durante a cristalização de filmes obtidos, por exemplo, por *PECVD* [23].

Neste capítulo serão descritas algumas técnicas de produção de filmes finos de silício policristalino, com a primeira parte a ser dedicada à deposição directa por *LPCVD*. Nas secções seguintes, a atenção recai sobre as técnicas de cristalização estudadas no decorrer deste trabalho, primeiro a *SPC* e posteriormente a *MIC*, incluindo a cristalização lateral induzida por metal (*MILC – Metal Induced Lateral Crystallization*) [24-26].

2.1. Deposição Química de Vapores a Baixa Pressão

A *LPCVD* é uma técnica versátil, que permite a deposição de diferentes materiais como o silício [2,3], nitreto de silício [27], óxido de silício [28,29], oxinitreto de silício [27], germânio [30] ou ligas de silício-germânio [31] recorrendo a diferentes gases precursores. No caso do silício, o mais utilizado é o silano (SiH_4), podendo ser também usado o disilano (Si_2H_6). Apesar de mais dispendioso, o uso deste último possibilita, por um lado, a obtenção de filmes policristalinos com maior tamanho de grão [32] e, por outro, de filmes amorfos livres de pequenas cristalites [33], importante quando utilizados para posterior cristalização.

A deposição de filmes finos por *LPCVD* é feita a baixa pressão (vácuo), normalmente, entre 0,1 e 2 Torr, e a temperaturas de substrato entre 400°C e 900°C , gama que irá depender em muito do material a depositar e gases a utilizar. Como exemplo, no caso do silício, a temperatura de processo situa-se entre 550 e 650°C [2,3], para o nitreto de silício entre 700 e 900°C [27] e para o óxido de silício entre 400 e 900°C [28,29].

O tipo de sistema de deposição mais comum consiste num tubo de quartzo, de montagem horizontal ou vertical, com uma entrada de gás de um lado e exaustão do outro, feita por bombas de vácuo, que permite manter a pressão baixa dentro do tubo. O aquecimento e controlo de temperatura são efectuados independentemente, por resistências eléctricas, em diferentes regiões do tubo.



Figura 2.1 – Esquema de um reactor típico de *LPCVD*.

2.1.1. Processo de deposição

A técnica de *LPCVD* baseia-se na pirólise de um (ou mais) composto(s) gasoso(s), sendo um dos produtos da reacção o filme fino depositado sobre o substrato. A energia térmica é a principal força motriz deste processo, enquanto a baixa pressão diminui a nucleação na fase gasosa, reduzindo assim a formação de aglomerados que possam resultar numa fraca adesão ao substrato, baixa densidade e defeitos nos filmes. Estes dois parâmetros (temperatura e pressão) controlam praticamente toda a cinética da deposição.

Durante o processo de *LPCVD* ocorrem as seguintes etapas:

- transporte das espécies gasosas para a superfície do substrato;
- adsorção das espécies na superfície do substrato;
- reacção superficial heterogénea catalisada pela superfície;
- desadsorção dos produtos gasosos de reacção;
- remoção dos produtos de reacção da zona da superfície de deposição.

A velocidade com que estas etapas decorrem irá depender da cinética das reacções químicas envolvidas e da dinâmica do transporte de gás, determinando a razão de deposição (ou crescimento).

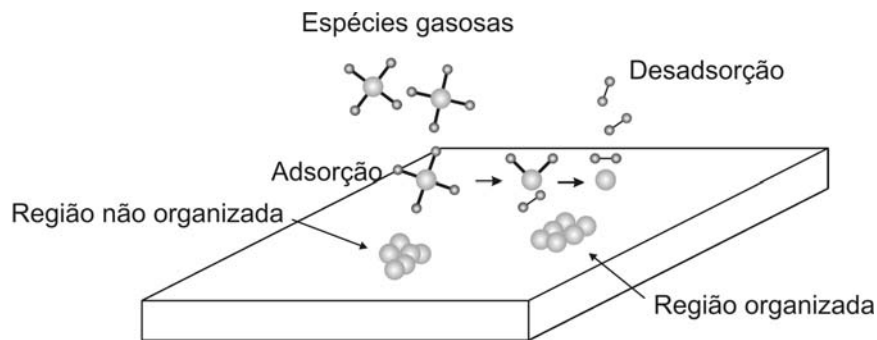


Figura 2.2 – Representação das etapas envolvidas na deposição de filmes finos por *LPCVD*.

A razão de deposição (r) aumenta com a temperatura, seguindo uma dependência exponencial, que pode ser expressa pela lei de Arrhenius:

$$r = r_0 e^{\frac{-E_d}{k_B T}} \quad (2.1)$$

onde r_0 é o factor pré exponencial, E_d a energia de activação, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. Esta dependência é válida quando a decomposição do gás é mais lenta que a taxa de chegada do mesmo ao substrato, sendo a deposição controlada pelas reacções de superfície na interface de crescimento. Neste regime, que tem exactamente o nome de “regime controlado pela superfície”, os parâmetros críticos são a temperatura e a pressão parcial do gás precursor. Filmes finos depositados neste regime apresentam uma excelente cobertura de desníveis (*step coverage*) e uniformidade em termos de espessura. Contudo, verificou-se experimentalmente que a deposição de filmes finos por *LPCVD* pode ocorrer noutro regime. Quando a temperatura é elevada, a decomposição do gás torna-se mais rápida que a sua taxa de chegada à superfície do substrato, o que leva a que a razão de deposição não aumente com a temperatura. Quando isto acontece diz-se que a deposição é limitada por difusão (ou transporte de massa), sendo controlada, essencialmente, pelo fluxo de gás precursor, a pressão parcial do mesmo e geometria do reactor.

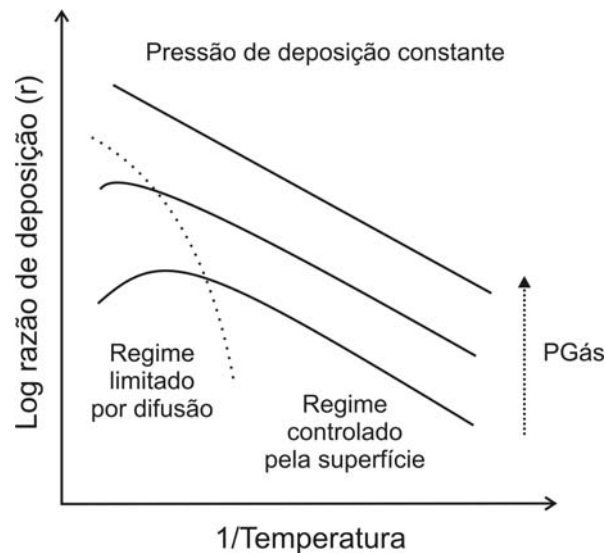


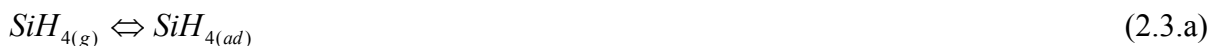
Figura 2.3 – Representação da variação da razão de deposição com o inverso da temperatura e pressão parcial de gás precursor. Adaptado da referência [34].

2.1.2. Deposição de silício por LPCVD

A deposição de silício por *LPCVD* é feita, normalmente, através da pirólise do silano (SiH_4), a temperaturas acima de 550°C . A reacção química base do processo de deposição é:



A razão de deposição do silício não é linear em função da concentração do precursor no reactor, consequência da sequência de processos de superfície já descritos. Primeiramente, o silano é adsorvido, decompondo-se, posteriormente, para formar SiH_2 e hidrogénio. O SiH_2 irá decompor-se também para formar o filme de silício, dando origem a mais hidrogénio. Finalmente, o hidrogénio liberta-se da superfície, fazendo com que mais silano seja adsorvido de modo a dar continuidade à reacção. A sequência proposta para o processo é a seguinte [34]:



A razão de deposição, deduzida teoricamente com base nesta sequência, considerando que a desadsorção do hidrogénio é mais lenta quando comparada com as outras etapas, adapta-se bem a valores obtidos experimentalmente [34], sugerindo que a sequência da reacção de decomposição do silano seja a indicada.

A microestrutura dos filmes finos produzidos por *LPCVD* irá depender em muito das condições de deposição. No que ao silício policristalino diz respeito, e de uma maneira geral, a deposição abaixo de 570°C resulta numa estrutura amorfa. Em condições de crescimento muito lento, filmes policristalinos podem ser obtidos a 530°C , mas com tamanho de grão reduzido [35]. Entre 570 e 610°C , os grãos são pequenos (menores que 100 nm), apresentam uma forma elipsoidal e podem aparecer regiões amorfas entre eles. Esta estrutura resulta de uma nucleação homogênea e crescimento de cristalites de silício dentro de uma matriz amorfa durante a deposição. Acima de 610°C , a estrutura é colunar e apresenta uma fina camada de incubação na interface com o substrato, constituída por uma mistura de fase amorfa e pequenos grãos [36-38]. Quando a temperatura supera 650°C , o tamanho de grão aumenta consideravelmente, mas começam a ser relevantes as reacções na fase gasosa, com os problemas inerentes já mencionados.

O silício depositado por *LPCVD* pode ser dopado tanto durante a deposição (*in-situ*), por adição de gases constituídos por elementos dopantes, ou posteriormente, recorrendo à difusão ou implantação iónica. No caso da dopagem *in-situ* tipo n, é utilizada a fosfina (PH_3) ou a arsina (AsH_3), enquanto para a dopagem tipo p é usado o diborano (B_2H_6). A adição destes gases influencia a razão de deposição. No caso dos dois primeiros, diminui por forte adsorção na superfície, dificultando que o mesmo aconteça com o silano. Por outro lado, a razão de deposição aumenta quando é adicionado o diborano que, ao formar radicais borano (BH_3), catalisa reacções na fase gasosa. A Figura 2.4 a) mostra a variação da resistividade no silício policristalino quando são utilizadas diferentes técnicas de dopagem com fósforo.

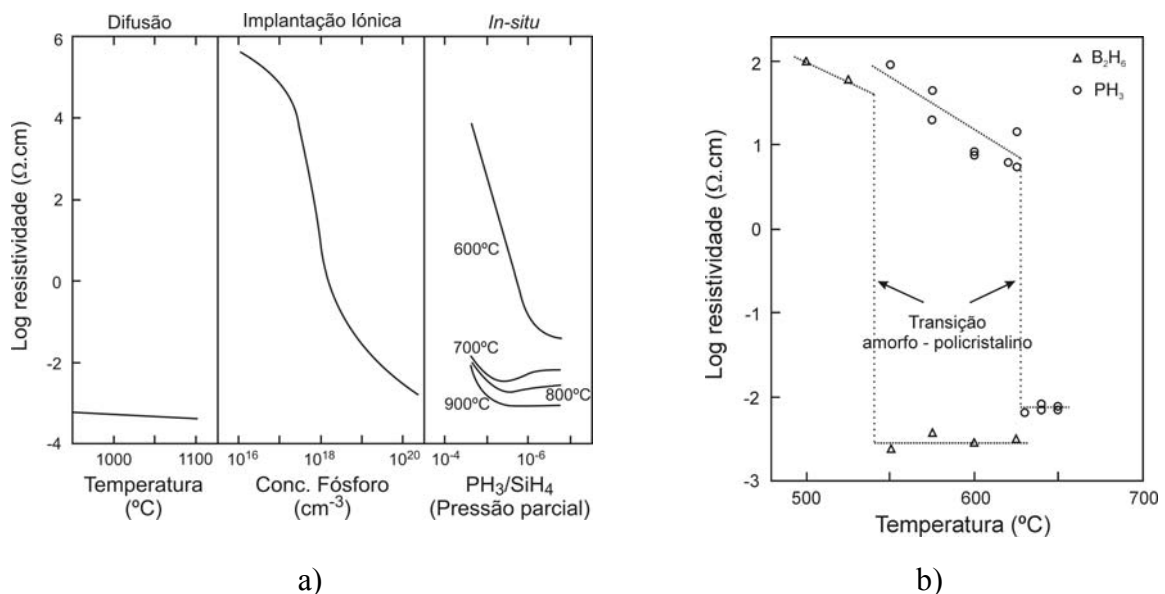


Figura 2.4 – Variação da resistividade em filmes de silício depositado por *LPCVD*: a) para diferentes métodos de dopagem com fósforo e b) quando dopado *in-situ* com boro (triângulos) e fósforo (círculos). Adaptado da referência [34].

A adição de gases contendo elementos dopantes influencia também a temperatura de transição amorfo-policristalino. Como é representado na Figura 2.4 b), a resistividade apresenta uma variação abrupta associada à transição estrutural, ocorrendo esta a uma temperatura mais elevada para a dopagem com fósforo.

2.2. Cristalização de silício amorfo

A obtenção de silício policristalino por cristalização de filmes amorfos tem como principal motivação a aplicação em *TFTs*. Por um lado procura-se reduzir a temperatura de processamento para valores compatíveis com a utilização de substratos de baixo custo como o vidro e, por outro, visa-se a obtenção de filmes com propriedades estruturais e eléctricas melhoradas. Os filmes policristalinos depositados directamente por *LPCVD* apresentam uma dependência do tamanho de grão e da rugosidade com a espessura, devido ao crescimento colunar [39], além de possuírem uma elevada densidade de defeitos intra-granulares [14, 39-41]. Quando utilizados como camada activa em *TFTs*, são necessários filmes espessos de modo a aumentar o tamanho de grão, o que resulta em correntes no estado *off* elevadas e num acréscimo da rugosidade superficial e, conseqüentemente, uma elevada densidade de defeitos na interface com o dieléctrico [42-44]. Assim sendo, a mobilidade de efeito de campo é relativamente baixa, com valores típicos abaixo de $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [42], ainda assim cerca de dez vezes superior aos valores obtidos usando o silício amorfo [45]. Além das condicionantes estruturais, a temperatura de deposição de silício policristalino por *LPCVD* é superior a 600°C , algo que não constitui obstáculo na aplicação à tecnologia *CMOS* (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*), mas levanta sérios problemas no desenvolvimento de dispositivos em substratos de baixo custo. A deposição directa de silício policristalino a temperaturas abaixo de 450°C pode também ser feita por *PECVD* [5,6] ou *HWCVD* [7,8,46,47]. Porém, os filmes obtidos por estas técnicas apresentam também elevada rugosidade, além da baixa cristalinidade e pequeno tamanho de grão, que também irá depender em muito da espessura, como é comum no processo de *CVD*.

A alternativa à deposição directa de silício policristalino passa pela cristalização de filmes amorfos. Além de possibilitar a redução da temperatura de processo comparativamente à técnica de *LPCVD*, permite a obtenção de propriedades estruturais e eléctricas mais atractivas para aplicação em dispositivos. Quando comparados com os filmes depositados directamente, os obtidos por cristalização apresentam maior tamanho de grão, superfície menos rugosa e, de uma maneira geral, menor densidade de defeitos intragranulares [16,48]. Isto reflecte-se no desempenho de *TFTs*, onde a mobilidade de efeito de campo pode superar $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, com redução da densidade de defeitos de interface e corrente *off* [49-52].

2.2.1. Cristalização em fase sólida

A cristalização em fase sólida (*SPC*) foi a primeira técnica a ser usada para aumentar o tamanho de grão no silício policristalino, ou obtê-lo a partir de filmes amorfs [53,54]. Durante o processo de *SPC*, o silício é submetido a um tratamento térmico, normalmente acima de 600°C, valor próximo da temperatura intrínseca de cristalização [55]. Neste caso, são conseguidos tamanhos de grão que podem variar da dezena de nanómetros até cerca de 5 micrómetros, dependendo das condições iniciais de preparação dos filmes amorfs e do tratamento térmico [13,33].

Quando efectuada a altas temperaturas, esta técnica é também conhecida por tratamento térmico rápido (*RTA*), pois o tempo total de processo é reduzido, rondando a dezena de minutos. No entanto, para temperaturas superiores a 650°C (próximo da temperatura de amolecimento do vidro *Corning 1737* por exemplo) o uso de substratos de vidro torna-se inviável, razão pela qual esta técnica está fora do âmbito deste trabalho.

Mais recentemente, emergiu uma variante da *SPC*, que recorre a alguns metais como catalisadores, permitindo baixar a temperatura e tempo de cristalização. Esta técnica é conhecida por cristalização induzida por metal (*MIC*) e será abordada na secção 2.2.2.

2.2.1.1. Nucleação

A força motriz para a cristalização do silício é a menor energia livre de Gibbs da fase cristalina, quando comparada com a fase amorfa. A transformação ocorre no estado sólido, podendo ser considerada como uma transição polimórfica irreversível e, como na generalidade das transformações no estado sólido, ocorre por nucleação e crescimento, onde ambos os processos são termicamente activados [56].

A cinética da transição entre as fases amorfa e cristalina no silício pode ser descrita pela teoria clássica da nucleação, que pode ocorrer homoganeamente no filme amorfo ou heterogeneamente em descontinuidades como precipitados, defeitos ou interfaces, entre outras. A nucleação heterogénea pode também acontecer devido à presença de cristalites formadas no filme amorfo, por exemplo, durante os primeiros momentos da deposição por *LPCVD* [57]. De modo a simplificar a explicação do processo de cristalização, será ignorada, para já, a nucleação heterogénea, posteriormente abordada na secção 2.2.1.3.

A estabilidade de um agregado cristalino, contendo i átomos, é determinada pela sua energia livre ΔG_i , que é a soma de duas componentes: a energia livre de Gibbs entre fases (proporcional ao volume, consequentemente a i) e a energia requerida para manter a interface amorfo/cristalino (proporcional à área superficial do agregado).

$$\Delta G_i = i\Delta G' + A_i E_s \quad (2.4)$$

onde $\Delta G'$ é a diferença de energia entre fases para um átomo, representada na Figura 2.5 a), A_i a área da superfície do agregado e E_s a energia livre da interface por unidade de área. Como mostra a Figura 2.5 b), a função ΔG_i aumenta com o tamanho dos agregados, atingindo um máximo (ΔG^*) para uma determinada dimensão crítica (i^*), a partir da qual começa a diminuir. Assim sendo, de modo a reduzir a sua energia livre, agregados com dimensões inferiores a i^* (embriões) tendem a reduzir o seu tamanho e desintegrarem-se, uma vez que a elevada razão superfície/volume faz com que a energia da interface ultrapasse a diferença de energia por mudança de fase. Contudo, estatisticamente, alguns deles adquirem uma dimensão superior a i^* , formando-se núcleos estáveis, que irão dar origem aos grãos.

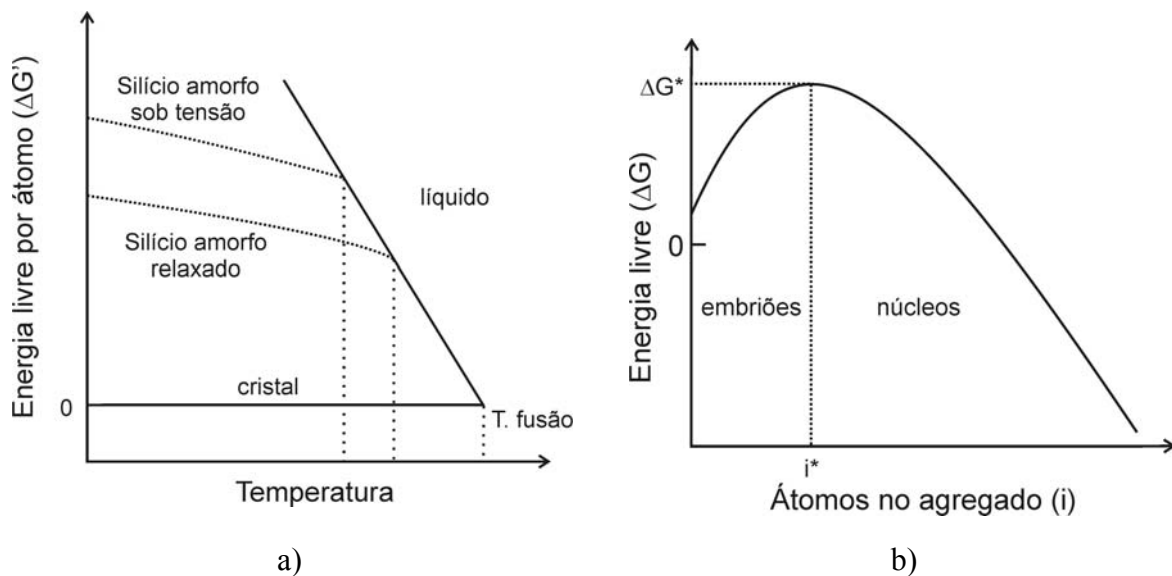


Figura 2.5 – Energia livre a) por átomo em função da fase em que se encontra e b) de um agregado em função do número de átomos que o constitui. Adaptado da referência [57].

Porém, a formação dos agregados não ocorre instantaneamente quando o silício amorfo é sujeito a um tratamento térmico, existindo um período de incubação, durante o qual se estabelece uma concentração de equilíbrio. Em geral, a incubação está associada a um tempo característico (t_i), sendo inversamente proporcional à temperatura e dependente da taxa de crescimento ou aniquilação dos agregados. Foi verificado por Kashchiev que esta dependência aproxima-se de uma lei de Arrhenius, com uma energia de activação empírica associada (E_{in}) [58].

Posteriormente, acontece a nucleação, cuja taxa será influenciada pelo tempo de incubação (t_i) e a energia livre de formação crítica (ΔG^*). A relação entre estes parâmetros foi definida por Kelton através de simulação, resultando três conclusões principais [59]: a confirmação de que o tempo de incubação é termicamente activado, o tamanho crítico dos agregados é função da temperatura, aumentando com esta, o que resulta numa diminuição da

taxa de nucleação a temperaturas elevadas e, por último, a pré existência de embriões ou núcleos favorece a nucleação. Sendo dependente da temperatura, a taxa de nucleação (r_n) é também termicamente activada, com:

$$r_n \propto \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

onde E_n é a energia de activação para a nucleação que é dada pela soma de E_{in} com ΔG^* .

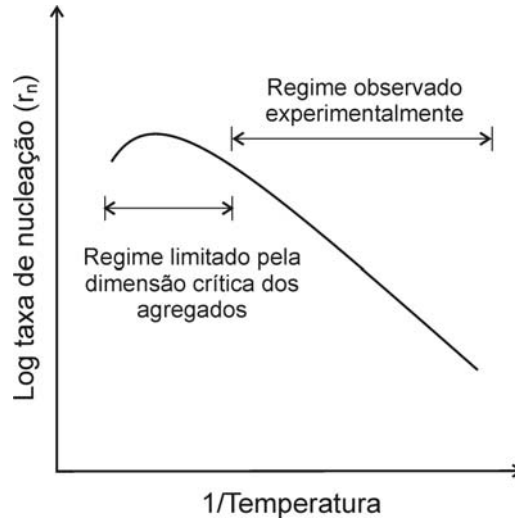


Figura 2.6 – Variação da taxa de nucleação em função do inverso da temperatura. Adaptado da referência [59].

2.2.1.2. Crescimento dos grãos

Depois de formados os núcleos que irão originar os futuros grãos, acontece o crescimento dos mesmos por transição de átomos da fase amorfa para a fase cristalina. À razão a que esta transição ocorre dá-se o nome de taxa de crescimento (r_{cg}), que depende do fluxo de átomos que atravessa a fronteira silício amorfo/cristalino. Esse fluxo é também dependente da temperatura, com uma energia de activação dada pela barreira de potencial entre a energia livre das duas fases ($\Delta G'$). Contudo, para que esse fluxo aconteça é necessário que ocorra a difusão de átomos de silício na matriz amorfa, a que está também associada uma energia de activação (E_{ad}). A taxa de crescimento é então descrita pela equação 2.6, com a energia de activação (E_{cg}) a ser determinada pelos dois fenómenos descritos anteriormente.

$$r_{cg} \propto \exp\left(-\frac{E_{cg}}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

Valores de energia de activação característicos para os mecanismos de incubação, nucleação e crescimento dos grãos, obtidos da literatura, são mostrados na Tabela 2.I. Sobressai que a energia de activação para o crescimento é menor que para a nucleação e que a energia de activação para a incubação é relevante, não podendo ser ignorada.

Tabela 2.1 – Valores de energia de activação para as diferentes etapas do processo de SPC.

Incubação	Nucleação	Crescimento	Tempo de cristalização ^A	Referência
2,7 eV	5,1 eV	3,3 eV	3,9 eV	[60]
	4,9 eV	2,4 – 4,9 eV	3,5 eV	[61]
2,8 eV	4,9 eV	2,9 eV	3,1 eV	[62]
3,4 eV	5,3 eV	3,1 – 3,4 eV		[57]

Com base no exposto, o aumento da dimensão dos grãos passa pela maximização da relação crescimento/nucleação. Idealmente, tendo em conta as conclusões de Kelton, a cristalização deveria ocorrer a temperaturas extremamente altas, com uma rampa de aquecimento instantânea, de onde resultaria uma taxa de nucleação reduzida, devido ao aumento do tamanho crítico dos núcleos, acompanhada por uma alta razão de crescimento. Contudo, isto requereria que o aquecimento fosse instantâneo, o que na prática é impossível. Mesmo rampas muito acentuadas conduzem à formação de uma elevada densidade de núcleos durante o aquecimento. Assim sendo, e de um ponto de vista prático, as melhores condições para conseguir filmes finos de silício policristalino com grãos de dimensão elevada, ocorrem a temperaturas mais baixas, onde a nucleação é substancialmente menor que o crescimento dos grãos. A grande desvantagem desta opção está relacionada com o longo tempo necessário para a cristalização.

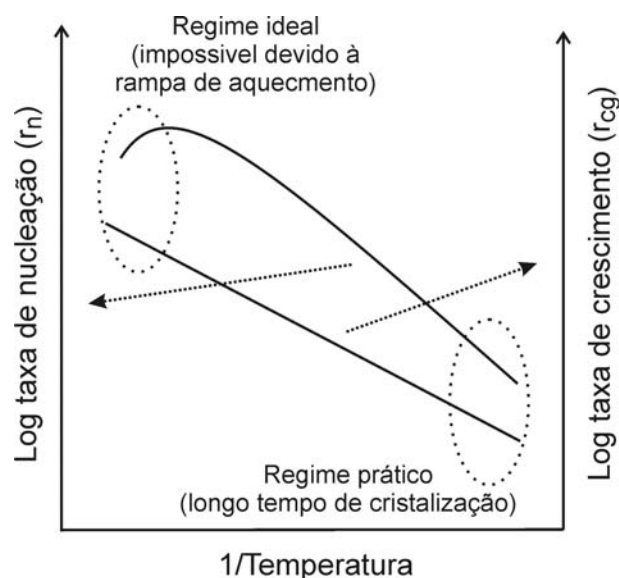


Figura 2.7 – Representação da variação da taxa de nucleação e de crescimento dos grãos em função do inverso da temperatura.

^A Não é uma etapa específica, mas corresponde à contribuição de todas as outras

2.2.1.3. Fracção cristalina e influência do filme precursor

A evolução da densidade de grãos e da fracção cristalizada é descrita, normalmente, pela relação de Mehl-Johnson-Avrami (*MJA*) [63], de onde é possível obter os valores da razão de nucleação e crescimento dos grãos. Este modelo baseia-se na inexistência de nucleação e crescimento durante o tempo de incubação, período após o qual a densidade de núcleos por unidade de volume atinge um determinado valor, que se mantém constante. Assumindo também que a razão de crescimento é constante, e desprezando o tempo necessário para que a dimensão dos grãos iguale a espessura do filme (o que pode ser válido para filmes finos), a fracção cristalina relaciona-se com o tempo da seguinte forma:

$$f = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t-t_i}{\tau_c}\right)^3\right] \quad (2.7)$$

onde τ_c é o tempo característico de cristalização, dado por:

$$\tau_c = \left(\frac{3}{dr_n r_{cg}^2 \pi}\right)^{1/3} \quad (2.8)$$

sendo d a espessura do filme. Esta expressão adapta-se bem aos resultados experimentais obtidos por vários autores para descrever a evolução do processo de *SPC* [60,64,65].

Porém, quando o filme precursor possui algumas heterogeneidades, a utilização da expressão *MJA* para descrever o processo de cristalização pode conduzir a desvios significativos em relação ao observado experimentalmente. Como foi já referido, a nucleação assume-se como homogénea, o que na realidade pode não acontecer devido à presença de interfaces e defeitos no interior ou superfície do filme amorfo [66]. Estes defeitos têm como consequência o aumento do tempo de incubação [13]. Além disso, a nucleação depende também do grau de desordem estrutural do filme amorfo, diminuindo à medida que esta aumenta. O crescimento dos grãos, por outro lado, é mais lento com a presença de contaminantes como oxigénio, carbono ou azoto no filme amorfo [66].

Um outro factor que faz com que a expressão *MJA* conduza a resultados imprecisos é a preexistência de cristalites no filme amorfo, que irá influenciar, em grande medida, as cinéticas de incubação e nucleação [57]. Se o tempo de incubação for longo, a formação de novos núcleos será insignificante comparativamente aos preexistentes no filme precursor, sendo o tamanho final de grão inversamente proporcional à sua densidade. Por outro lado, se o tempo de incubação for curto, a preexistência de cristalites não irá ter grande influência no tamanho de grão final.

2.2.2. Cristalização induzida por metal

A técnica de *SPC* tem como grande desvantagem o longo tempo de cristalização necessário quando se pretende utilizar substratos de baixo custo como o vidro. A temperatura de processo necessita de ser inferior ao seu ponto de amolecimento (pouco acima de 650°C para o vidro *Corning 1737*) forçando a que sejam necessárias dezenas de horas de modo a conseguir a cristalização completa [67].

Uma das técnicas mais utilizadas, compatíveis com substratos de baixo custo, tem sido a cristalização por laser de exímeros (*ELA*). Envolve a fusão localizada do silício que ao solidificar, em condições controladas, adquire uma estrutura policristalina. Conseguem-se deste modo grãos de grandes dimensões (acima da dezena de micrómetros) e elevada qualidade cristalina, o que permite, por exemplo, alta mobilidade de efeito de campo em *TFTs* [68,69]. Contudo, a complexidade tecnológica é, de longe, maior quando comparada com a *SPC*. Desde logo o elevado custo do equipamento, e conseqüentemente de produção, a apertada janela de processo em termos de potência do feixe e a baixa uniformidade estrutural em grandes áreas, consequência da dificuldade de obter uma irradiação uniforme, são pontos que ainda pesam contra esta técnica de cristalização.

Uma alternativa às técnicas *SPC* convencional e *ELA* é a cristalização em fase sólida induzida por metal ou simplesmente cristalização induzida por metal (*MIC*) [70,71]. A temperatura a que ocorre a *SPC* pode ser diminuída por reacção do silício com alguns metais, o que possibilita a obtenção de filmes policristalinos a uma temperatura inferior ao ponto intrínseco de cristalização, reduzindo simultaneamente o tempo de processo [72]. Tipicamente, é possível a cristalização completa em menos de 5h a 500°C, o que é significativo comparado com 20h a 600°C por *SPC*.

O primeiro trabalho envolvendo a técnica de *MIC* remonta a 1969, onde Oki demonstrou a redução da temperatura de cristalização do silício amorfo em centenas de graus quando colocado em contacto com alumínio [73]. Muitos outros metais foram desde então utilizados [74-77], existindo duas categorias para a sua classificação, consoante os mecanismos envolvidos no processo cristalização: metais que formam ligas eutéticas com o silício, como o alumínio e o ouro, e os que formam silicetos, como o níquel e o paládio, por exemplo. Porém, o processo de cristalização em ambos os casos não se encontra ainda perfeitamente definido, tendo vindo a ser alvo de constantes clarificações.

2.2.2.1. Cristalização em sistemas eutéticos

Existem teorias diferentes para descrever os mecanismos responsáveis pelo processo de cristalização do silício amorfo na presença de metais que formam sistemas eutéticos.

Isoladamente ou através da conjugação dessas teorias, o estudo da cristalização neste caso tem tido como base a interação silício-ouro. Resultados experimentais obtidos sobre o comportamento de diferentes metais em contacto com o silício sugerem que em outros sistemas eutéticos o processo de cristalização decorra segundo os mesmos mecanismos [78].

Um ponto que parece claro é que a cristalização tem início com a formação de uma camada interfacial, por dissolução do silício no metal [79,80]. Este processo é facilitado pela redução da energia de activação para a dissociação do silício por interacção com os electrões livres dos átomos de metal, que altera a natureza das ligações covalentes. A reacção entre os elementos pode ocorrer a uma temperatura cerca de 200°C abaixo do ponto eutético [78,81,82], podendo mesmo ocorrer à temperatura ambiente [83]. Apesar de em situações de equilíbrio não existirem fases intermédias nestes sistemas, em alguns casos formam-se compostos interfaciais metastáveis.

A nucleação acontece entre a camada interfacial e o silício, de onde resulta a segregação de metal do interior do futuro grão. Cria-se então uma zona rica em metal entre o núcleo e a zona amorfa ($Au+Si$), que garante a formação contínua do composto metastável. A mobilidade dos átomos de silício através deste composto é favorecida e a menor energia livre da fase cristalina faz com aconteça a difusão de silício no sentido do grão, permitindo o seu crescimento. Quando dois grãos se encontram, o composto decompõe-se e o silício libertado irá nuclear em pequenas cristalites, enquanto o metal segrega para as fronteiras de grão, ou mesmo para a superfície do filme, se a temperatura for suficientemente elevada.

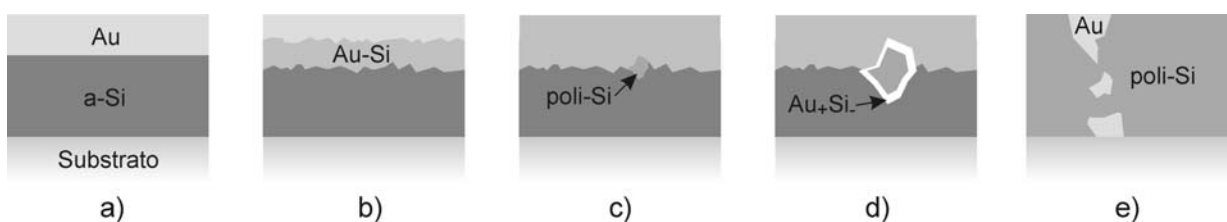


Figura 2.8 – Esquema do processo de cristalização induzida por metal na presença de ouro; a) estado inicial, b) formação do composto interfacial, c) nucleação de cristais de silício, d) crescimento do grão rodeado por uma camada rica em ouro e e) filme cristalizado com metal segregado para as fronteiras de grão ou mesmo para as interfaces. Adaptado da referência [80].

A formação do composto metastável é assim determinante, uma vez que diminui a energia livre do sistema. A redução da energia de activação para a nucleação e crescimento dos grãos é conseguida pelo enfraquecimento das ligações covalentes do silício em contacto com o metal e aumento da mobilidade dos átomos neste composto. Este serve como meio para o transporte de silício no sentido dos grãos e de metal no sentido da fase amorfa. A

cristalização é assim possível bem abaixo do ponto eutéctico, podendo mesmo ocorrer para temperaturas inferiores a 200°C no caso do alumínio e do ouro [80,84].

A reacção entre o silício e o metal no composto metastável é também alvo de alguma discussão. Por exemplo, Spaepen introduziu o modelo sólido-líquido-sólido (*SLS – Solid-Liquid-Solid*) para descrever a cristalização no sistema silício-ouro [85], segundo o qual, a zona rica em metal da camada interfacial encontra-se no estado líquido. A nucleação ocorre nessa região, com o crescimento dos grãos a acontecer por segregação de silício da fase líquida saturada. A menor energia livre da estrutura cristalina em comparação com a amorfa faz baixar a temperatura de fusão do silício em cerca de 250°C.

Uma outra teoria defende que a cristalização começa pela difusão do metal para o interior do silício amorfo, enfraquecendo as ligações covalentes e favorecendo a nucleação homogénea [86]. Contudo, esta segunda teoria contraria o facto observado experimentalmente de, em determinados sistemas, a cristalização ocorrer a temperaturas relativamente baixas para que a difusão seja significativa.

Na cristalização em sistemas eutécticos, o metal pode ser depositado antes ou depois do silício amorfo, variando de apenas algumas monocamadas até espessuras similares às dos filmes de silício. Uma variante deste processo, designada por troca de camadas induzida por alumínio (*ALILE – Aluminum-Induced Layer Exchange*), tem sido muito utilizada para a obtenção de silício policristalino para aplicação em células solares. Na *ALILE* o substrato é coberto por uma camada de alumínio e posteriormente com o silício amorfo, com uma espessura idêntica. A camada de silício policristalino forma-se na zona inicialmente ocupada pelo alumínio, aparecendo uma mistura de silício e alumínio na superfície. Acontece assim uma troca entre o metal e silício, ficando o processo de cristalização concluído com a remoção da camada superficial [87]. A cinética de cristalização é controlada pelo óxido que se desenvolve na superfície do metal, que controla o transporte de silício para o filme metálico e, conseqüentemente, a nucleação e crescimento dos grãos. A energia de activação determinada para ambas as etapas é de 1,9 e 1,8 eV, respectivamente [88]. Grãos dendríticos, com tamanhos que podem atingir as dezenas de micrómetros são obtidos em substratos de vidro a temperaturas entre 450 e 500°C [89-91]. Quanto mais espessa a camada de óxido de alumínio menor a nucleação, o que permite a obtenção de grãos com centenas de micrómetros, mas para tempos inoportáveis para aplicações industriais [88]. Contudo, a contaminação por metal é elevada [92], o que impossibilita a aplicação destes filmes em dispositivos como *TFTs*, sendo utilizados preferencialmente como camada tipo p e/ou camada de incubação para crescimento epitaxial em células solares [93].

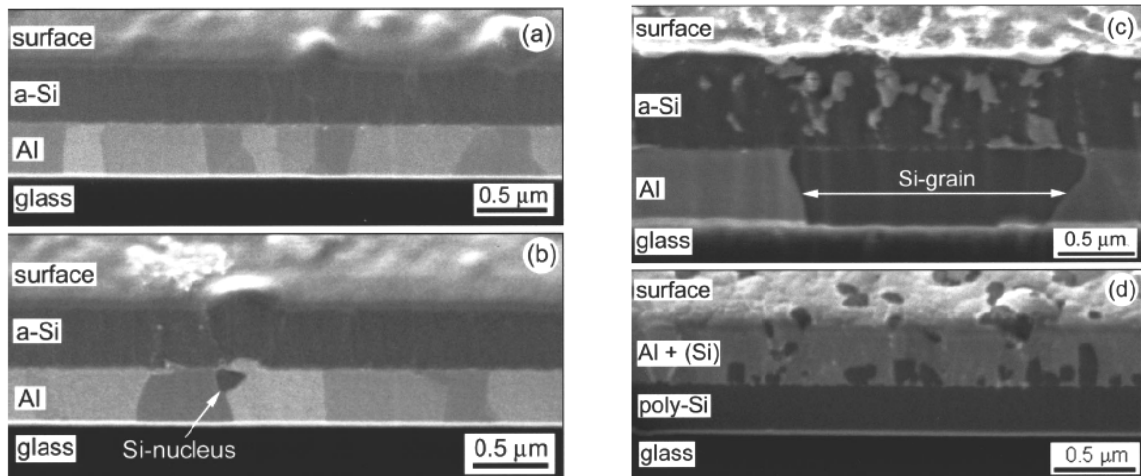


Figura 2.9 – Imagens de SEM da sequência do processo de ALILE: a) estado inicial, b) nucleação, c) crescimento dos grãos de silício e d) filme totalmente cristalizado com camada mista de alumínio e silício na superfície [87].

A presença de metal nas fronteiras de grão e nas interfaces condiciona as propriedades eléctricas do silício policristalino obtido nestes sistemas. A condutividade do metal é elevada, não sendo modelada pela tensão de porta em dispositivos de efeito de campo como *TFTs*, contribuindo para o aumento da corrente de fuga. Além disso, o alumínio, por exemplo, funciona como dopante tipo p no silício e a sua incorporação conduz a filmes extrínsecos [94]. Por outro lado, a ocupação de posições intersticiais pode conduzir a elevados estados de tensão [95].

A quantidade de metal incorporado no filme cristalizado depende em muito da espessura inicial utilizada. O facto de os metais que formam silicetos conduzirem, de maneira geral, a silício policristalino não dopado, com uma estrutura com menor densidade de defeitos e com menores estados de tensão, faz com que os sistemas eutéticos sejam preteridos quando se pretende reduzir a quantidade de metal a utilizar.

2.2.2.2. Cristalização na presença de silicetos

Existem dois tipos de mecanismos responsáveis pela cristalização do silício na presença de silicetos: por tensão induzida ou por migração. No primeiro caso, a nucleação de pequenos grãos de silício acontece nas faces dos silicetos, devido ao estado de tensão criado pela sua formação [71]. Porém, os grãos de silício são de pequenas dimensões e possuem uma elevada densidade de defeitos, o que exclui a aplicação em dispositivos de filmes policristalinos cristalizados por este processo [41,70]. O segundo mecanismo requer a formação de silicetos cristalinos com a mesma estrutura e um parâmetro de rede idêntico ao do silício cristalino, sendo este o mecanismo abordado neste trabalho.

O mecanismo de cristalização na presença de silicetos é distinto do explicado para a técnica de *SPC* convencional. Ao actuarem como centros de nucleação, a sua formação possibilita que esta etapa ocorra a temperaturas mais baixas. Neste caso, o crescimento dos grãos irá também depender da presença dos silicetos, pois acontece por epitaxia e migração destes na rede amorfa do silício.

A temperatura de formação de silicetos é mais baixa em contacto com silício amorfo (comparativamente ao silício cristalino) e depende do tipo de metal, sendo mais elevada para metais com alto ponto de fusão [96]. Situa-se entre 300 e 400 °C, para o cobalto (Co), níquel (Ni), paládio (Pd) ou platina (Pt), ou entre os 700 e 800°C, para metais refractários como o tungsténio (W) e molibdénio (Mo) [34]. De modo a reduzir a temperatura de cristalização do silício, o interesse centra-se na formação de silicetos a temperaturas mais baixas.

Os silicetos de níquel e cobalto apresentam a mesma estrutura cúbica do silício cristalino, enquanto os de platina e de paládio têm uma estrutura ortorrômbica e hexagonal, respectivamente (Tabela 2.II). Entre os de estrutura cúbica, o NiSi₂ apresenta um parâmetro de rede apenas 0,4% menor que o silício cristalino (0,5406 nm para 0,5430 nm), diferença menor comparativamente ao siliceto de cobalto, que é de 1,4% [19,97]. Este facto é importante para a nucleação e crescimento epitaxial de cristais de silício com reduzida densidade de defeitos.

Tabela 2.II – Estrutura de alguns silicetos com interesse no processo de cristalização de silício [98].

Metal	Siliceto	Estrutura	Diferença no parâmetro de rede
Co	CoSi ₂	cúbica	-1,4%
Ni	NiSi ₂	cúbica	-0,4%
Pd	Pd ₂ Si	hexagonal	-
Pt	PtSi	ortorrômbica	-

O níquel tem sido o metal preferido para a cristalização do silício, pois possibilita a obtenção de filmes com melhores propriedades eléctricas e estruturais [99]. O mecanismo de cristalização na presença deste metal será descrito de seguida.

A cristalização induzida por níquel processa-se, essencialmente, em três etapas: (i) formação de silicetos NiSi₂ cristalinos; (ii) seu crescimento até atingir a dimensão crítica; (iii) migração na rede amorfa, deixando para trás silício cristalizado. O tipo de silicetos formados em contacto com o silício amorfo (Ni₂Si, NiSi e NiSi₂) irá depender da temperatura, sendo cerca de 200°C menor que no silício cristalino.

Como mostra a Tabela 2.III, apenas o NiSi_2 possui uma estrutura cúbica, sendo a sua presença essencial para a cristalização do silício. A sua formação ocorre por contacto do níquel com o silício amorfo entre 325 e 480°C, sendo assim necessário que o processo decorra acima desta gama de temperaturas.

Tabela 2.III – Temperatura de formação e estrutura dos silicetos no sistema silício amorfo/níquel [98].

Siliceto	Ni_2Si	NiSi	NiSi_2
Temperatura de formação (°C)	~150	240 – 390	325 – 480
Estrutura	ortorrômbica	ortorrômbica	Cúbica

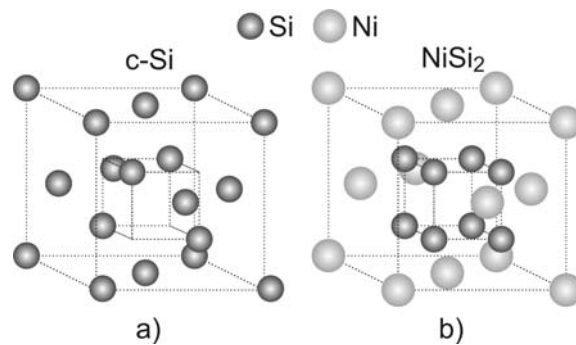
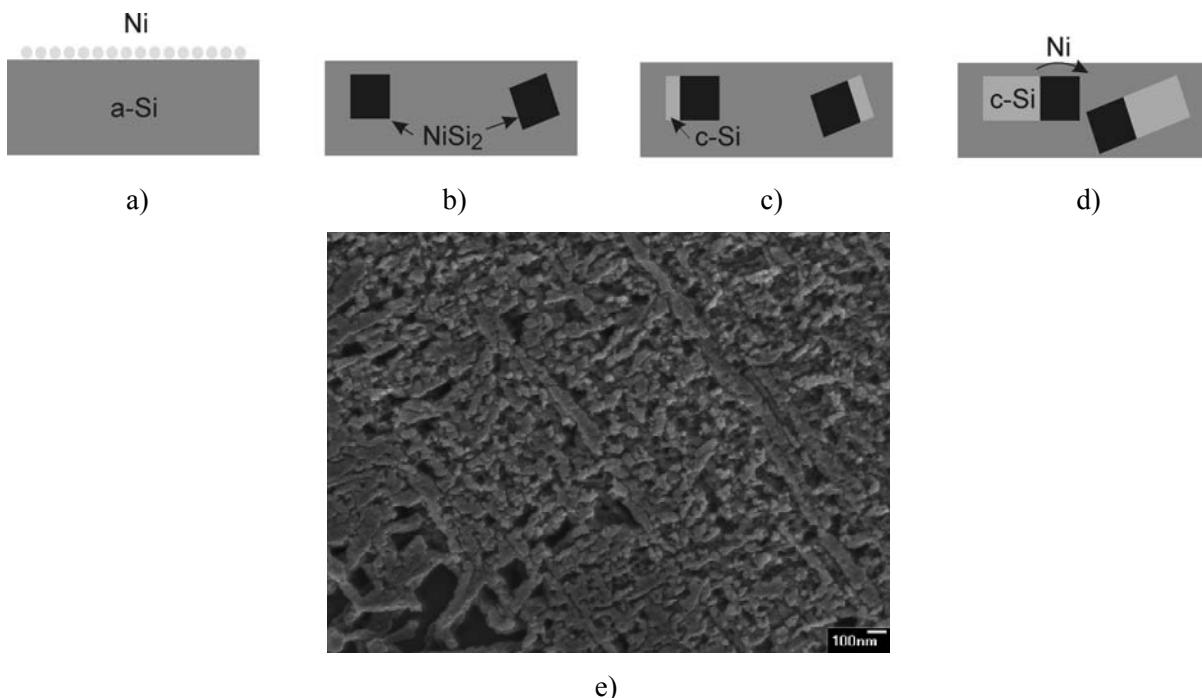


Figura 2.10 – Representação do arranjo atômico: a) silício cristalino e b) NiSi_2 .

A formação dos silicetos depende das condições de preparação da amostra antes da cristalização (razão entre o volume de níquel e de silício) e da temperatura de processo, podendo o metal ser depositado [100] ou implantado no silício amorfo [19]. Quando a amostra é sujeita a um tratamento térmico, a uma temperatura suficientemente elevada, os átomos de metal difundem-se no silício, levando à formação de silicetos durante a fase inicial da cristalização, seguindo a sequência $\text{Ni}_2\text{Si} > \text{NiSi} > \text{NiSi}_2$. Este processo é sequencial e não simultâneo, o que significa que a difusão do níquel conduz à formação sucessiva de silicetos, começado pela fase rica em metal e terminando na fase rica em silício. Apenas se a concentração de átomos de metal for muito pequena em relação à do silício, pode ocorrer a formação directa de pequenos precipitados de NiSi_2 , correspondente à fase termodinamicamente estável [101]. Posteriormente, os silicetos agregam-se e crescem até atingirem uma dimensão crítica, fazendo com que não existam átomos de níquel ou outros silicetos nas imediações dos núcleos formados. Assim, e controlando a quantidade de metal utilizada inicialmente, consegue-se evitar a formação de mais núcleos de silicetos, uma vez

que quase todo é consumido pelo aparecimento dos primeiros cristais de NiSi_2 [100]. A concentração e tamanho dos silicetos formados dependem directamente da quantidade de metal [19]. Devido ao elevado coeficiente de difusão do níquel no silício amorfo [102] a formação de silicetos pode não ocorrer apenas à superfície mas também no interior do filme amorfo, mesmo no caso em que o metal é depositado [19,100].

A terceira etapa passa pela migração dos silicetos formados na rede do silício amorfo, deixando para trás cristais de silício. A reduzida diferença entre o parâmetro de rede para o silício cristalino é o factor chave para que o NiSi_2 funcione como meio de nucleação e de crescimento dos grãos. A força motriz para a migração dos silicetos é, novamente, a menor energia livre do silício na fase cristalina. Durante o crescimento dos grãos, os cristais de NiSi_2 estão em contacto com o silício amorfo (a-Si) de um lado e com silício cristalino (c-Si) do outro. A energia livre do níquel na interface $\text{NiSi}_2/\text{a-Si}$ é menor que na interface $\text{NiSi}_2/\text{c-Si}$, acontecendo o contrário com o silício. Assim, ocorre a decomposição do siliceto na interface com o silício cristalino, com o níquel a mover-se no sentido da interface $\text{NiSi}_2/\text{a-Si}$, e os átomos de silício a segregarem na interface cristalina. O consumo de silício numa interface do siliceto e a difusão de níquel no sentido contrário tem como consequência a sua migração e formação de cristais de silício [19]. O processo de cristalização encontra-se esquematizando na Figura 2.11.



Os silicetos formados adquirem a forma de um octaedro delimitado por 8 planos $\{111\}$, com a nucleação e crescimento dos grãos a ocorrerem numa ou mais faces, também segundo direcções $\langle 111 \rangle$, uma vez que apresentam uma menor energia de formação [104]. Ou seja, a orientação inicial dos silicetos em relação à superfície irá determinar em que sentido ocorrerá o crescimento dos grãos, com a estrutura final dos filmes cristalizados a depender da quantidade de metal depositada sobre o silício amorfo. Para uma densidade elevada de metal, os núcleos de silicetos encontram-se muito próximos e apenas aqueles com faces $\langle 111 \rangle$ normais à superfície crescerão, preferencialmente na vertical, originando grãos pequenos, com dimensão máxima idêntica à espessura do filme de silício. Os que não estiverem alinhados na vertical, crescerão pouco porque encontram outro grão adjacente [105,106]. Por outro lado, se a densidade de metal for reduzida, a distância entre os núcleos de silicetos formados será maior, permitindo que aqueles que tenham a direcção $\langle 111 \rangle$ orientada não apenas na vertical possam também crescer e atingir dimensões superiores, na casa dos micrómetros. Se os silicetos se encontrarem alinhados paralelamente à superfície pode acontecer um longo crescimento lateral. Apenas os cristais orientados segundo $\langle 110 \rangle$ têm 4 planos $\{111\}$ paralelos à superfície e podem conduzir à máxima cristalização lateral [105]. Quando os grãos se encontram e colidem, inicia-se o crescimento segundo outro plano $\{111\}$ disponível, sendo a estrutura dominada por cristais em forma de agulha que formam entre si ângulos de $70,5^\circ$, ângulo entre as direcções $\langle 111 \rangle$ [106]. No entanto, quando ocorre cristalização lateral (abordada em detalhe na secção seguinte), apesar da dimensão dos grãos ser maior, o tempo de cristalização é também superior.

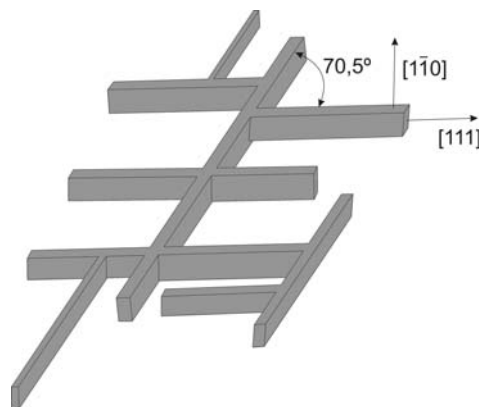


Figura 2.12 – Representação do ângulo formado pelos grãos num filme obtido por MIC.

A uma temperatura constante, a velocidade com que os silicetos se movem irá depender da sua dimensão, uma vez que esta influenciará o tempo necessário à difusão do níquel e do silício entre as suas extremidades. A migração dos silicetos menores será mais rápida, com os mais lentos a ficarem aprisionados nas zonas cristalizadas [19].

É importante salientar que a presença de silicetos, tendo uma baixa resistividade, irá afectar as propriedades eléctricas do silício policristalino. Além disso, são também responsáveis pelo aparecimento de estados armadilha no hiato, sendo a minimização da sua concentração essencial para a aplicação em dispositivos do silício cristalizado por esta técnica.

2.2.3. Cristalização lateral induzida por metal

Quando a densidade de átomos de metal em contacto com o silício é reduzida, não formando um filme contínuo, acontece o crescimento lateral dos grãos. Este facto pode ser explorado como uma vantagem importante no processo de cristalização do silício, criando intencionalmente zonas livres de metal, de modo a maximizar o crescimento lateral, num processo conhecido por cristalização lateral induzida por metal (*MILC – Metal Induced Lateral Crystallization*). Uma das vantagens é o facto de nas zonas onde ocorre a cristalização lateral a contaminação por metal ser reduzida, pois a retenção de silicetos é muito menor, uma vez que, além da sua concentração ser mais baixa, a distância de migração é maior. A concentração de metal na frente de cristalização atinge um máximo de 0,4% em percentagem atómica de níquel, ficando entre 0,02 e 0,08% nas zonas cristalizadas lateralmente [107,108]. Este valor é superior à solubilidade sólida do níquel para temperaturas de cristalização típicas, o que sugere que está relacionado, principalmente, com silicetos que se movem mais lentamente e ficam aprisionados entre os grãos de silício, e não apenas com metal residual [107]. Nas zonas originalmente cobertas por níquel, zonas *MIC*, a concentração é muito maior podendo, atingir valores que rondam 4% [109].

A Figura 2.13 mostra a comparação entre a deposição da camada de níquel para o processo de *MIC* e *MILC*. Enquanto no primeiro caso toda a superfície do silício amorfo é coberta por metal (se a densidade de átomos for baixa, pode nem ser um filme contínuo) para o processo *MILC* são definas as zonas onde o metal vai ser depositado. Assim, garante-se que a cristalização se inicia apenas nessas regiões, prosseguindo depois, de forma lateral. Um exemplo prático é colocar o metal na fonte e dreno em *TFTs* e deixar que ocorra cristalização lateral na zona que irá funcionar como canal. Deste modo, não só se evita a presença de grãos de pequena dimensão, como se consegue um crescimento direccionado paralelo ao fluxo de cargas, o que reduz as fronteiras de grão que os portadores terão de transpor. Ainda assim, as frentes de cristalização encontram-se na zona central do canal, formando fronteiras de grão com alta densidade de defeitos. Uma das maneiras de evitá-lo, passa por recorrer à cristalização unilateral, ou seja, definir apenas uma zona com metal e cristalizar toda a região do canal lateralmente [110].

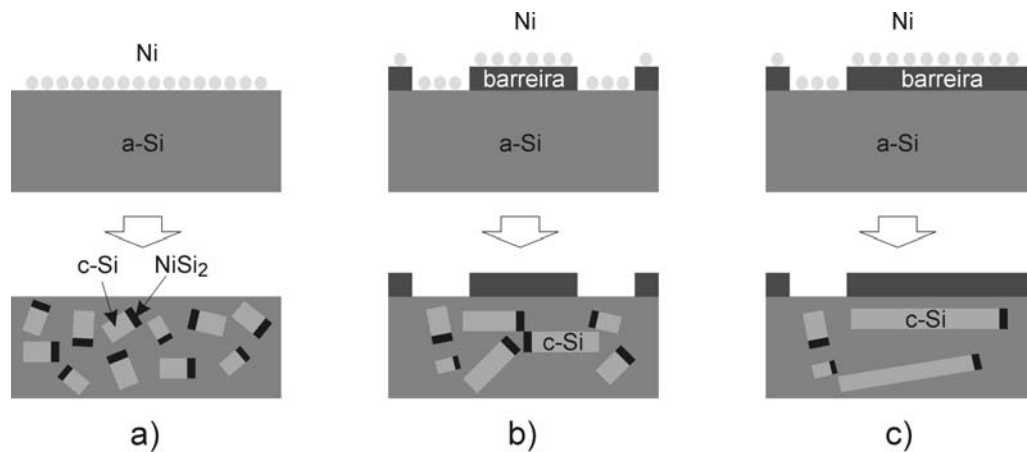


Figura 2.13 – Diferentes modos de preparação de amostras para cristalização: a) processo MIC, b) processo MILC e c) processo MILC unilateral.

Como foi referido na secção anterior, e como se encontra esquematizado na Figura 2.14, o crescimento lateral dos grãos apenas é efectivo se os silicetos estiverem orientados segundo $\langle 110 \rangle$ em relação à superfície, pois só assim as faces $\{111\}$ estarão paralelas a esta, conseguindo-se maximizar o seu tamanho.

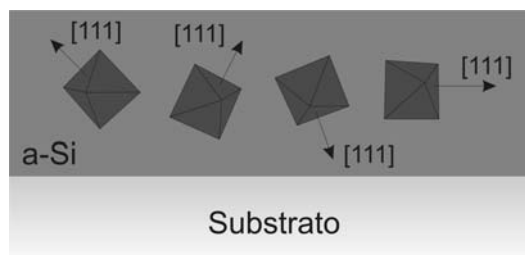


Figura 2.14 – Diferentes orientações dos silicetos no filme de silício. O crescimento lateral é favorecido quando a direcções $\langle 111 \rangle$ são paralelas à superfície do filme.

Para ser efectiva, é necessário que a cristalização lateral ocorra a temperaturas superiores a 500°C , por tratamento térmico em forno. Obviamente, por envolver difusão de átomos de metal e silício, o processo de MILC é termicamente activado. A energia de activação para o crescimento lateral dos grãos de silício é aproximadamente 2 eV [107,111]. Este valor é maior que os encontrados para a difusão do níquel no silício amorfo e cristalino, provando que este processo é determinado por reacção interfacial e difusão de metal no siliceto e não pela chegada de níquel à frente de cristalização proveniente das zonas MIC. Por outro lado, este valor é próximo do encontrado para a recristalização de silício policristalino na presença de níquel e ouro (2,08 eV e 1,97 eV, respectivamente), o que sugere que a energia de activação para o crescimento lateral está associada à incorporação de átomos de silício na frente de cristalização [107]. Porém, na gama de temperaturas a que é efectuado, o processo

de *MILC* irá concorrer com a *SPC* convencional [112], o que justifica que valores obtidos experimentalmente para energia de activação apresentem algumas variações, dependentes das condições de cristalização.

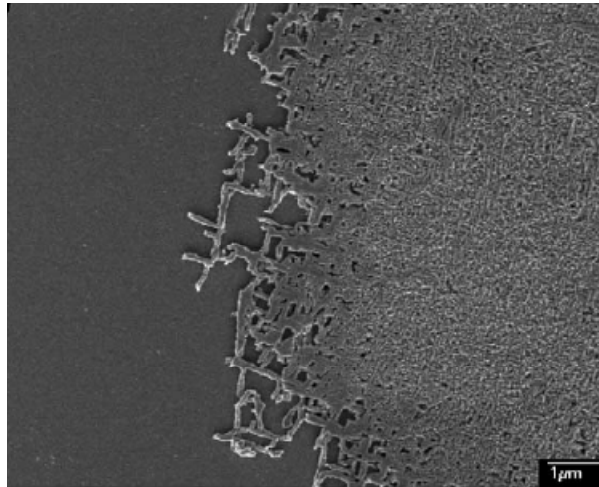


Figura 2.15 – Imagem de SEM da frente de cristalização numa amostra de silício policristalino obtida por MILC [103].

2.2.4. Resumo das técnicas de cristalização

Ao longo das secções anteriores foi feita uma abordagem a algumas técnicas de cristalização de silício amorfo para obtenção de filmes policristalinos. A tabela seguinte mostra valores para a energia de activação das etapas de nucleação e crescimento dos grãos obtidos da literatura, para as diferentes técnicas de cristalização. Apesar de ser necessário algum cuidado ao compará-los, uma vez que as condições de preparação e processamento das amostras foram diferentes, é possível verificar o efeito da presença de metal.

Tabela 2.1 – Comparação dos valores de energia de activação para a nucleação e crescimento dos grãos em diferentes técnicas de cristalização do silício amorfo.

Técnica	Nucleação	Crescimento	Referência
SPC	5,1 eV	3,3 eV	[60]
	4,9 eV	2,4-4,9 eV	[61]
MIC (Al)	1,9eV	1,8 eV	[88]
(Ni)	0,4-1,3 eV ^B	0,9 eV	[19]
(Ni)	0,4-1,3 eV ^B	1,5 eV	[113]
MILC	0,4-1,3 eV ^B	0,3-1,9 eV	[114]
	0,4-1,3 eV ^B	2,0-2,3 eV	[111]
		2,1 -2,7 eV	[115]

^B Valores minorados pela nucleação de silicetos Si-Ni [114] e majorados pelo coeficiente de difusão de níquel no silício amorfo [102].

Porém, além das técnicas descritas mais detalhadamente neste capítulo, existem outras como *RTA*, *ELA* ou cristalização lateral assistida por campo eléctrico (*FELC* – *Field Enhanced Lateral Crystallization*), uma variante da *MILC*, que são também utilizadas na cristalização do silício. A Tabela 2.II tenta resumir as vantagens e desvantagens das técnicas mais comuns, comparando também dois parâmetros importantes como o tempo e temperatura de processo.

Tabela 2.II – Análise comparativa das técnicas mais comuns de cristalização de silício amorfo [13-20, 24-26, 116-119].

Técnica	Vantagens	Desvantagens	Temperatura (°C)	Tempo (h)
SPC	Simplicidade	Elevado temperatura	>600°C	10 a 60
	Alto rendimento	Tempos longos		
	Uniformidade	Pequeno tamanho de grão		
MIC	Simplicidade	Contaminação por metal	450 a 550°C	1 a 20
	Alto rendimento	Presença de silicetos nas fronteiras de grão e		
	Uniformidade	segregação de metal		
MILC	Elevado tamanho de grão	Complexidade	500 a 600°C	~1.5-2 µm/h a 500°C
	Uniformidade	Tempo		
FELC	Elevado tamanho de grão	Complexidade	380 a 500°C	~30-40 µm/h a 500°C entre 200-300 V.cm ⁻¹
	Uniformidade	Contaminação por metal		
	Tempo de processo			
RTA	Simplicidade	Temperatura	800 a 850°C	< 0,5 h
	Uniformidade	Controlo da	(pulsos curtos)	
	Alto rendimento	nucleação/tamanho de grão	500 a 550°C (estabilização)	
ELA	Elevada qualidade cristalina	Complexidade	Aquecimento indirecto do substrato	Depende da área do feixe e dimensão do substrato
	Elevado tamanho de grão	Custo	(<400°C)	
		Uniformidade		

Estas são as técnicas mais convencionais, prevendo-se que num futuro próximo a combinação de algumas destas, como já acontece, ou outras novas venham a ser frequentemente usadas na cristalização do silício. Uma técnica apontada como possível alternativa é a cristalização induzida por metal através de uma barreira (*MICC* – *Metal Induced Crystallization using a Cap*), possibilitando a redução da nucleação e aumento do tamanho de grão [120,121], com melhorias na estabilidade eléctrica de *TFTs* [122]. Por outro

lado, a combinação de *ELA* com *MILC* é já utilizada de modo a eliminar possíveis fracções amorfas remanescentes do processo de cristalização e/ou obter um tamanho de grão maior por recristalização [123]. Uma outra combinação, em estudo para aplicação em processos industriais, é a utilização de *ELA* para cristalizar zonas amorfas adjacentes a áreas cristalizadas por *MIC* num processo conhecido por Silício de Grão Contínuo (*CGS – Continuous Grain Silicon*) [124].

2.3. Referências

- [1] T. Kamins, *Journal of Applied Physics*, 42 (1971) 4357-4365
- [2] R. Rosler, *Solid State Technology*, 20 (1977) 63-70
- [3] T. Kamins, M. Mandurah, K. Saraswat, *Journal of Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, 125 (1978) 927-932
- [4] D. Mui, S.Fang, H. Morkoç, *Applied Physics Letters*, 59 (1991) 1887-1889
- [5] R. Martins, A. Dias, L. Guimarães, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 57 (1983) 9-22
- [6] H. Kakinuma, M. Mohri, M. Sakamoto, T. Tsuruoka, *Journal of Applied Physics*, 70 (1991) 7374-7381
- [7] H. Matsumura, *Journal of Applied Physics*, 65 (1989) 4396-4402
- [8] A. Mahan, J. Carapella, B. Nelson, R. Crandall, I. Balberg, *Journal of Applied Physics*, 69 (1991) 6728-6730
- [9] V. Subramanian, P. Dankoski, L. Degertekin, B. T. Khuri-Yakub, K. C. Saraswat, *IEEE Electron Device Letters*, 18 (1997) 378-381
- [10] S. Yoon, N. Young, P. van der Zaag, D. McCulloch, *IEEE Electron Device Letters*, 24 (2003) 22-24
- [11] S. Muramatsu, Y. Minagawa, F. Oka, T. Sasaki, Y. Yazawa, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 74 (2002) 275-281
- [12] I. Gordon, D. Van Gestel, K. Van Nieuwenhuysen, L. Carnel, G. Beaucarne, J. Poortmans, *Thin Solid Films*, 487 (2005) 113-117
- [13] Y. Masaki, P. LeComber, A. Fitzgerald, *Journal of Applied Physics*, 74 (1993) 129-134
- [14] L. Haji, P. Joubert, J. Stoemenos, N.A. Economou, *Journal of Applied Physics*, 75 (1994) 3944
- [15] H. Kuriyama, S. Kiyama, S. Noguchi, H. Iwata, *Japanese Journal of Applied Physics*, Part 1, 30 (1991) 3700-3703
- [16] M. Miyasaka, J. Stoemenos, *Journal of Applied Physics*, 86 (1999) 5556-5565
- [17] Y. Kuo, P. Kozlowski, *Applied Physics Letters*, 69 (1996) 1092-1094

- [18] Y. Zhao, W. Wang, F. Yun, Y. Xu, X. Liao, Z. Ma, G. Yue, G. Kong, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62 (2000) 143-148
- [19] C. Hayzelden, J. Batstone, *Journal of Applied Physics*, 73 (1993) 8279-8289
- [20] S. Yoon, J. Oh, C. Kim, J. Jang, *Solid State Communications*, 106 (1998) 325-328
- [21] L. Pereira, H. Águas, R.M.S. Martins, F.B. Fernandes, E. Fortunato, R. Martins, *Thin Solid Films*, 451-452 (2004) 334-339.
- [22] C. Manfredotti, G. Scarano, G. Mea, C. Alvarez, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 77-78 (1985) 575-578
- [23] Y. Yogoro, A. Masuda, H. Matsumura, *Thin Solid Films*, 430 (2003) 296-299
- [24] S. Lee, S. Joo, *IEEE Electron Device Letters*, 17 (1996) 160-162
- [25] Z. Jin, G. Bhat, M. Yeung, H. Kwok, M. Wong, *Journal of Applied Physics*, 84 (1998) 194-200
- [26] C. Yuen, M. Poon, W. Chan, *Journal of Applied Physics*, 92 (2002) 6291-6295
- [27] B. Semmache, M. Lemiti, C. Chanelière, C. Dubois, A. Sibai, B. Canut, A. Laugier, *Thin Solid Films*, 296 (1997) 32-36
- [28] K. Watanabe, T. Tanigaki, S. Wakayama, *Journal of Electrochemical Society*, 128 (1981) 2630-2635
- [29] C. Cobianu, C. Pavelescu, *Journal of Electrochemical Society*, 130 (1983) 1888-1893
- [30] S. Kobayashi, M. Sakuraba, T. Matsuura, J. Murota, N. Mikoshiba, *Journal of Crystal Growth*, 174 (1997) 686-690
- [31] T. King, K. Saraswat, *Journal of Electrochemical Society*, 141 (1994) 2235-2241
- [32] C. Hong, C. Park, H. Kim, *Journal of Applied Physics*, 71 (1992) 5427-5432
- [33] K. Nakazawa, *Journal of Applied Physics*, 69 (1991) 1703-1706
- [34] S. Sze, *VLSI Technology*, 2ª edição, McGraw-Hill, Singapura, 1988
- [35] W. Knolle, H. Maxwell, Jr., R. Benenson, *Journal of Applied Physics*, 51 (1980) 4385-4390
- [36] P. Joubert, B. Loisel, Y. Chouan, L. Haji, *Journal of Electrochemical Society*, 134 (1987) 2541-2544
- [37] E. Lee, H. Im, *Journal of Electrochemical Society*, 138 (1991) 3465-3469
- [38] N. Lu, C. Lu, M. Lee, C. Shih, C. Wang, W. Reuter, T. Sheng, *Journal of Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, 131 (1984) 897-902
- [39] D. Meakin, J. Stoemenos, P. Migliorato, N. Economou, *Journal of Applied Physics*, 61 (1987) 5031-5037
- [40] A. Brokman, R. Gat, Y. Alpern, *Applied Physics Letters*, 49 (1986) 382-384
- [41] J. Kim, J. Lee, K. Nam, *Journal of Applied Physics*, 77 (1995) 95-102

- [42] H. Lim, B. Ryu, J. Jang, *Applied Physics Letters*, 66 (1995) 2888-2890
- [43] T. Lei, J. Cheng, S. Shiao, T. Chao, C. Lai, *IEEE Electron Device Letters*, 18 (1997) 270-271
- [44] C. Dimitriadis, D. Tassis, N. Economou, G. Giakoumakis, *Applied Physics Letters*, 64 (1995) 2709-2711
- [45] C. Chen, T. Chang, P. Liu, H. Lu, K. Wang, C. Huang, C. Ling, T. Tseng, *IEEE Electron Device Letters*, 26 (2005) 731-733
- [46] N. Kono, T. Nagahara, K. Fujimoto, Y. Kakinoki, H. Kakinoki, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 283 (1993) 629-634
- [47] J. Rath, B. Stannowski, P. van Veenendaal, M. van Veen, R. Schropp, *Thin Solid Films*, 395 (2001) 320-329
- [48] F. Becker, H. Oppolzer, I. Weitzel, H. Eichermulier, H. Schaber, *Journal of Applied Physics*, 56 (1984) 1233-1236
- [49] K. Kung, R. Reif, *Journal of Applied Physics*, 62 (1987) 1503-1509
- [50] A. Chiang, T. Huang, I. Wu, M. Zarzycki, M. Fuse, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 106 (1988) 305-310
- [51] T. Katoh, *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-35 (1988) 923-926
- [52] F. Emoto, K. Senda, E. Fujii, A. Nakamura, A. Yamamoto, Y. Uemoto, G. Kano, *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-37 (1990) 1462-1464
- [53] A. Nakamura, F. Emoto, E. Fujii, A. Yamamoto, Y. Uemoto, K. Senda, G. Kano, *Journal of Applied Physics*, 66 (1989) 4248-4251
- [54] M. Hatalis, D. Greve, *Journal of Applied Physics*, 63 (1988) 2260-2266
- [55] R. Kakkad, J. Smith, W. Lau, S. Fonash, R. Kerns, *Journal of Applied Physics*, 69 (1989) 2069
- [56] D. Porter, K. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold, Nova Iorque, 1981
- [57] C. Spinella, S. Lombardo, F. Priolo, *Journal of Applied Physics*, 84 (1998) 5383-5414
- [58] D. Kashchiev, *Surface Science*, 14 (1969) 209-220
- [59] K. Kelton, A. Greer, C. Thompson, *Journal of Chemical Physics*, 79 (1983) 6261-6276
- [60] R. Iverson, R. Reif, *Journal of Applied Physics*, 62 (1987) 1675-1881
- [61] K. Zellama, P. Germain, S. Squelard, J. Bourgoïn, *Journal of Applied Physics*, 50 (1979) 6995-7000
- [62] U. Koster, *Physica Status Solidi A*, 48 (1978) 313-321
- [63] M. Avrami, *Journal of Chemical Physics*, 9 (1941) 177-184

- [64] G. Farhi, M. Aoucher, T. Mohammed-Brahim, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72 (2002) 551–558
- [65] S. Yokoyama H. Onizuka, Y. Yoshizawa, H. Kuwano, *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 770-773
- [66] K. Nakazawa, K. Tanaka, *Journal of Applied Physics*, 68 (1990) 1029-1032
- [67] Y. Wang, S. Fonash, O. Awadelkarim, T. Gu, *Journal of Electrochemical Society*, 146 (1999) 299-305
- [68] S. Uchikoga, N. Ibaraki, *Thin Solid Films*, 383 (2001) 19-24
- [69] A. Hara, F. Takeuchi, M. Takei, K. Suga, K. Yoshino, M. Chida, Y. Sano, N. Sasaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, 41 (2002) 311-313
- [70] G. Liu, S. Fonash, *Applied Physics Letters*, 62 (1993) 2554-2556
- [71] S. Lee, Y. Jeon, S. Joo, *Applied Physics Letters*, 66 (1995) 1671-1675
- [72] S. Yoon, K. Kim, C. Kim, J. Oh, J. Jang, *Journal of Applied Physics*, 82 (1997) 5865-5867
- [73] F. Oki, Y. Ogawa, Y. Fujiki, *Japanese Journal of Applied Physics*, 8 (1969) 1056-1057
- [74] J. Bosnell, U. Voisey, *Thin Solid Films*, 6 (1970) 161–166
- [75] J. Greene, L. Mei, *Thin Solid Films*, 34 (1976) 27–30
- [76] J. Greene, L. Mei, *Thin Solid Films*, 37 (1976) 429–440
- [77] E. Nygren, A. Pogany, K. Short, J. Williams, R. Elliman, J. Poate, *Applied Physics Letters*, 52 (1988) 439–441
- [78] K. Nakamura, J. Olowolafe, S. Lau, M. Nicolet, J. Mayer, R. Shima, *Journal of Applied Physics*, 47 (1976) 1278-1283
- [79] G. Ottaviani, D. Sigurd, V. Marrello, J. Mayer, J. McCaldin, *Journal of Applied Physics*, 45 (1974) 1730-1739
- [80] L. Hultman, A. Robertson, H. Hentzell, I. Engstrom, P. Psaras, *Journal of Applied Physics*, 62 (1987) 3647-3655
- [81] K. Tu, *Applied Physics Letters*, 27 (1975) 221-224
- [82] K. Nakamura, M. Nicolet, J. Mayer, R. Blattner, C. Evans Jr., *Journal of Applied Physics*, 46 (1975) 4678-4684
- [83] A. Hiraki, K. Shuto, S. Kim, W. Kammura, M. Iwami, *Applied Physics Letters*, 31 (1977) 611-612
- [84] M. Haque, H. Naseem, W. Brown, *Journal of Applied Physics*, 75 (1994) 3928-3935
- [85] F. Spaepen, E. Nygren, A. Wagner *NATO ASI Series E: Applied Science*, 222 (1992) 483–499
- [86] F. Quli, J. Singh, *Materials Science and Engineering B*, 67 (1999) 139-144
- [87] O. Nast, S. R. Wenham, *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 124-132

- [88] J. Schneider, J. Klein, M. Muske, S. Gall, W. Fuhs, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338–340 (2004) 127–130
- [89] S. Gall, M. Muske, I. Sieber, O. Nast, W. Fuhs, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299–302 (2002) 741–745
- [90] J. Klein, J. Schneider, M. Muske, S. Gall, W. Fuhs, *Thin Solid Films*, 451–452 (2004) 481–484
- [91] D. Kim, M. Gowtham, M. Shim, J. Yi, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 7 (2004) 433–437
- [92] O. Nast, S. Brehme, S. Pritchard, A. Aberle, S. Wenham, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 65 (2001) 385–392
- [93] I. Gordon, D. Van Gestel, K. Van Nieuwenhuysen, L. Carnel, G. Beaucarne, J. Poortmans, *Thin Solid Films*, 487 (2005) 113–117
- [94] J. Ahn, J. Eom, K. Yoon, B. Ahn, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 74 (2002) 315–321
- [95] D. Malinowska, O. Angelov, M. Vassileva, M. Kamenova, J. Pivin, *Thin Solid Films*, 451–452 (2004) 303–307
- [96] P. Gas, F. Heurle, *Applied Surface Science*, 73 (1993) 153–161
- [97] J. Batstone, C. Hayzelden, *Solid State Phenomena*, 37–38 (1994) 257–268
- [98] J. Jang em “*Thin Film Transistors - Materials and Processes, vol. 2*” editado por Yue Kuo, Kluwer Academic Publishers, 2004
- [99] Y. Wang, O. Awadelkarim, *Applied Physics A*, 70 (2000) 587–590
- [100] S. Yoon, S. Park, K. Kim, J. Jang, *Thin Solid Films*, 383 (2001) 34–38
- [101] R. Cammarata, C. Thompson, K. Tu, *Applied Physics Letters*, 51 (1987) 1106–1108
- [102] Y. Kuznetsov, B. Svensson, *Applied Physics Letters*, 66 (1995) 2229–2231
- [103] J. Li, X. Sun, M. Yu, G. Qi, X. Zeng, *Applied Surface Science*, 240 (2005) 155–160
- [104] R. Jaccodine, *Journal of Electrochemical Society*, 110 (1963) 524–527
- [105] S. Yoon, S. Park, K. Kim, J. Jang, C. Kim, *Journal of Applied Physics*, 87, 1 (2000) 609–611,
- [106] J. Jang, S. Park, K. Kim, B. Cho, W. Kwak, S. Yoon, *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 3099–3101
- [107] M. Wong, Z. Jin, G. Bhat, P. Wong, H. Kwok, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 47 (2000) 1061–1067
- [108] M. Wang, M. Wong, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 48 (2001) 1655–1660
- [109] C. Cheng, V. Poon, C. Kok, M. Chan, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 50 (2003) 1467–1474

- [110] Z. Meng, M. Wang, M. Wong, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 47 (2000) 404-409
- [111] C. Cheng, T. Leung, M. Poon, C. Kok, M. Chan, *IEEE Transaction on Electron Devices*, 51 (2004) 2205-2210
- [112] A. Joshi, T. Krishnamohan, K. Saraswat, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 175-181
- [113] T. Hempel, O. Schoenfeld, *Solid State Communications*, 85 (1993) 921-924
- [114] L. Lam, S. Chen, D. Ast, *Applied Physics Letters*, 74, 13 (1999) 1866-1868
- [115] W. Cheung, C. Cheng, M. Poon, C. Kok, M. Chan, *Proceedings Electron Devices Meeting 2002, IEEE Hong Kong (2002) 27 - 30*
- [116] J. Jang, J. Oh, S. Kim, Y. Choi, S. Yoon, C. Kim, *Nature*, 395 (1998) 481-483
- [117] J. Li, X. Zeng, X. Sun, G. Qi, *Thin Solid Films*, 458 (2004) 149-153
- [118] J. Lee, C. Lee, D. Choi, *Japanese Journal of Applied Physics*, 40 (2000) 6177-6181
- [119] S. Park, S. Jun, K. Song, C. Kim, D. Choi, *Japanese Journal of Applied Physics*, 38 (1999) 108-109
- [120] Y. Son, H. Kim, J. Hur, J. Lee, J. Choi, J. Kim, B. Choo, K. Park, D. Choi, S. Maghsoodi, R. Warner, G. Cerny, J. Jang, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 35 (2004) 960-963
- [121] W. Sohn, J. Choi, K. Kim, J. Oh, S. Kim, J. Jang, *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 4326-4331
- [122] Y. Son, K. Yang, B. Bae, K. Park, J. Jang, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 1745-1748
- [123] K. Park, J. Lee, I. Song, S. Jung, M. Han, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299-302 (2002) 1330-1334
- [124] T. Mizuki, J. Matsuda, Y. Nakamura, J. Takagi, T. Yoshida, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 51 (2004) 204 - 211

3. Técnicas complementares de produção e caracterização

Além da produção de filmes finos de silício policristalino, um dos objectivos deste trabalho passou também pela deposição de dieléctricos de elevada permitividade, nomeadamente óxido de háfnio (HfO_2), para integração em *TFTs*, tema que será abordado nos capítulos 5 e 6. A viabilidade da utilização deste dieléctrico será também demonstrada em dispositivos de silício nanoestruturado. Assim, a primeira parte deste capítulo será dedicada a uma breve descrição das técnicas utilizadas na deposição do óxido de háfnio e produção de *TFTs*.

Na segunda parte será apresentada uma breve explicação das técnicas e procedimentos utilizados na caracterização estrutural, morfológica, composicional, óptica e eléctrica, tanto dos filmes de silício, como de óxido de háfnio.

3.1. Técnicas complementares de deposição

A deposição de óxido de háfnio foi feita recorrendo à pulverização catódica. Apesar de não ser considerada de uma forma efectiva para utilização na tecnologia *CMOS*, essencialmente devido à elevada densidade de defeitos de interface induzida e fraca capacidade de cobertura de desníveis (*step-cover*) [1], a possibilidade de processamento a baixa temperatura torna esta técnica interessante para aplicações em *TFTs* produzidos em substratos de baixo custo. Além disso, parece ser a única alternativa para dispositivos à base de óxidos semicondutores inteiramente processados à temperatura ambiente, uma vez que pode também ser utilizada no processamento da camada activa.

No que diz respeito à deposição de silício nanoestruturado, foi usada a técnica de *PECVD*. Muito comum na obtenção de filmes de silício amorfo para as mais diferentes aplicações, incluindo *TFTs* [2,3], permite, em condições bem controladas, a produção de filmes de matriz amorfa incorporando cristais de pequenas dimensões (inferiores a 10 nanómetros) [4].

3.1.1. Pulverização catódica

A pulverização catódica consiste, essencialmente, no bombardeamento de um alvo com iões de elevada energia que, por transferência de momento, arrancam átomos ou agregados atómicos deste. Por efeito da baixa pressão na câmara de deposição, essas espécies,

que não estão em equilíbrio termodinâmico, tendem a condensar nas superfícies desta, incluindo o substrato. O alvo (cátodo) é ligado à fonte externa de excitação (neste caso o gerador r.f.) enquanto toda a câmara (incluindo o substrato) é ligado à massa. As espécies que bombardeiam o alvo são obtidas por ionização de um gás inerte, normalmente árgon, tirando partido do seu elevado raio iónico (elevada secção de impacto) e relativo baixo preço. Para frequências de excitação acima dos 50 kHz, os iões (mais pesados) deixam de conseguir seguir o campo eléctrico, criando-se uma tensão de auto polarização de modo a manter o equilíbrio electrónico. Assim sendo, o alvo passa mais tempo polarizado negativamente que, aliado ao facto de a câmara e substrato estarem à massa (fazendo com que o ânodo tenha uma grande área) ajuda a reduzir o bombardeamento do filme depositado.

De modo a aumentar a eficiência de erosão do alvo, e consequentemente a taxa de deposição, o plasma pode ser confinado junto deste por efeito de campos magnéticos, recorrendo a ímanes (magnetron), criando assim uma maior densidade de espécies ionizadas. Além disso, consegue-se operar a pressões mais baixas e reduzir o bombardeamento electrónico do substrato. O plasma pode também conter espécies reactivas de modo a controlar a composição dos filmes finos depositados, permitindo, por exemplo, obter óxidos a partir de alvos metálicos [5,6]. Mesmo quando se parte de alvos cerâmicos, a estequiometria pode ser ajustada pela introdução de oxigénio [7,8].

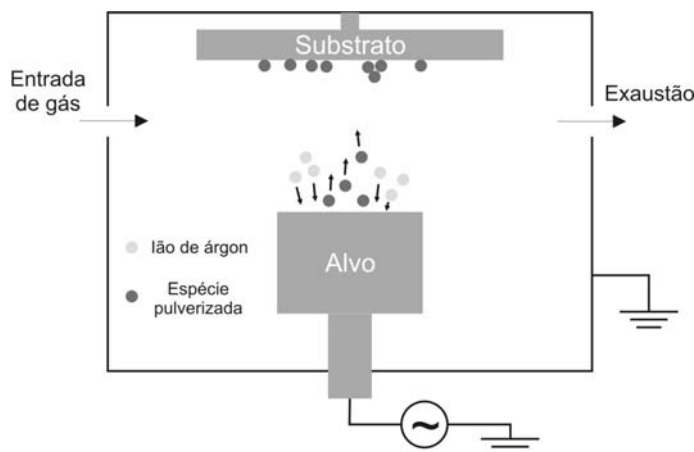


Figura 3.1 – Esquema de um sistema de deposição por pulverização catódica.

A pulverização catódica é uma técnica muito utilizada para deposição de filmes finos nas áreas da microelectrónica e revestimento de superfícies, permitindo depositar praticamente todo o tipo de materiais, de modo reactivo ou não, sem aquecimento intencional do substrato. Uma outra importante vantagem é o facto de os filmes depositados apresentarem uma composição próxima à do alvo utilizado, mesmo no caso de ligas ou misturas de materiais. Como apenas os átomos da superfície são arrancados, mesmo que a razão de erosão

de elementos de menor número atômico seja mais elevada, a superfície ficará mais rica nos outros elementos, o que contrabalançará essa diferença. Isto não acontece, por exemplo, na evaporação térmica, onde diferenças na pressão de vapor dos elementos presentes poderá levar à deposição de filmes com composição distinta do material de base.

Existem diferentes tipos de pulverização catódica, dependendo do modo como ou onde é gerado o plasma, ou das reacções que possam ocorrer. A formação do plasma pode acontecer por excitação por campo contínuo (d.c.) ou por campo alternado (a.c.). O primeiro método é muito utilizado para deposição a partir de alvos metálicos, enquanto o segundo permite o uso de alvos de materiais isolantes. Neste trabalho recorreu-se à pulverização catódica por rádio frequência, assistida por magnetrão. Foi utilizado um sistema *Pfeiffer Classic 500* existente na câmara limpa do CEMOP/UNINOVA. A admissão de gases ao interior da câmara de deposição é feita por intermédio de controladores de fluxo, sendo a exaustão efectuada por um conjunto bomba rotatória/turbomolecular. A pressão é ajustada por regulação da velocidade de rotação da bomba turbomolecular. As diferentes condições de deposição serão apresentadas no capítulo 5.



a)



b)

Figura 3.2 – Sistema de pulverização catódica Pfeiffer Classic 500: a) vista geral e b) pormenor do interior da câmara de deposição.

3.1.2. Evaporação térmica

A evaporação térmica assistida por feixe de electrões foi utilizada para a deposição dos metais que serviram para catalisar a cristalização do silício amorfo, bem como para os eléctrodos de porta, fonte e dreno em *TFTs*.

Esta técnica baseia-se no calor produzido pelo bombardeamento electrónico no material que se pretende depositar. O feixe de electrões é gerado num filamento incandescente, por emissão termoiónica. Estes são então acelerados por uma diferença de potencial (na ordem dos kilovolts) em direcção ao cadinho que contem o material a evaporar.

Para prevenir a contaminação, as paredes são arrefecidas a água. Além disso, de modo a prevenir a contaminação por impurezas que possam ter origem no filamento, este encontra-se abaixo do nível do cadinho, sendo direccionado por efeito de um campo magnético de deflexão.

Uma vez que o feixe de electrões pode ser focado, é possível obter um aquecimento muito localizado. Isto permite controlar a razão de evaporação e possibilita a deposição de materiais com elevado ponto de fusão.

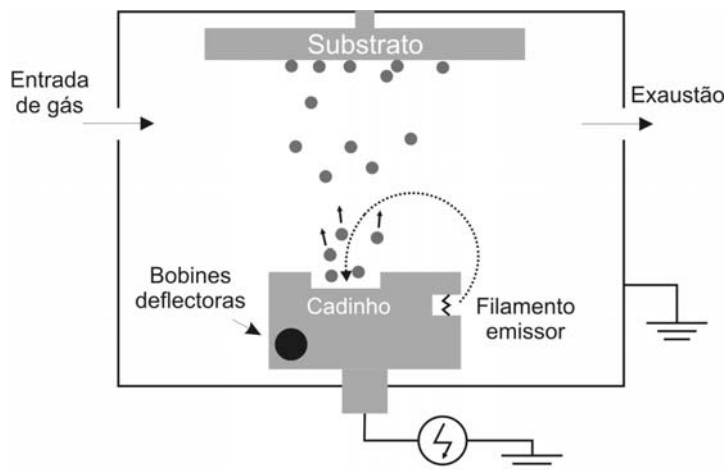


Figura 3.3 – Esquema de um sistema de evaporação térmica assistida por feixe de electrões.

A deposição dos diferentes metais foi efectuada num sistema projectado e construído no CEMOP/UNINOVA. A pressão base antes de evaporação rondou os 5×10^{-4} Pa, com a corrente no filamento a ser ajustada conforme o metal e razão de deposição desejada.



Figura 3.4 – Sistema utilizado na evaporação de metal assistida por canhão de electrões.

3.1.3. Deposição química de vapores assistida por plasma

À semelhança do que acontece na *LPCVD*, a técnica de deposição química de vapores assistida por plasma (*PECVD*) baseia-se na deposição na superfície de um substrato de espécies obtidas a partir da dissociação de um gás precursor. No que diz respeito à deposição de filmes finos de silício, os gases utilizados nestas duas técnicas são os mesmos. No decorrer deste trabalho foi usado o silano (SiH_4) para deposição de filmes intrínsecos, e uma mistura com fosfina (PH_3) para filmes dopados tipo n. Porém a dissociação dos gases em vez de ocorrer por efeito da temperatura acontece por acção de um sinal de rádio frequência, levando à formação de um plasma. O processo de deposição acontece em vácuo, numa gama de pressões similar à utilizada em *LPCVD*. Também nesta técnica, as reacções no meio de transporte das espécies (neste caso o plasma) e na superfície determinam o crescimento dos filmes finos. Assim sendo, parâmetros como a densidade de potência de radio-frequência, pressão de deposição, fluxo de gases, distância entre o eléctrodo e substrato, temperatura deste e a própria geometria do reactor, podem influenciar as propriedades dos filmes produzidos.

A reacção primária, que ocorre por decomposição do silano, conduz à formação de radicais de silício e hidrogénio. A deposição dos primeiros no substrato dá origem ao crescimento dos filmes finos.



Porém, dependendo das condições de deposição utilizadas, podem também ocorrer no plasma reacções secundárias entre radicais e moléculas de silano que originam a formação de partículas. Estas podem coalescer e formar cadeias (vulgarmente conhecido por polímero), que ao integrarem-se no filme em crescimento degradam as suas propriedades. Contudo, caso as condições de deposição conduzam a um estado na fronteira da formação de polímero (conhecido por transição α - γ do plasma) pode ocorrer a formação de pequenos aglomerados com menos de 10 nanómetros, onde os átomos se encontram estruturalmente organizados (nanocristais). Uma teoria defende que caso ocorra a sua incorporação no filme em crescimento, acontece a deposição do denominado silício polimorfo [9,10,11].

Contudo, existe uma outra teoria que defende que a origem de nanocristais em filmes depositados por *PECVD*, não passa pela incorporação de aglomerados provenientes do plasma, mas por formação na superfície de crescimento [12,13]. Neste caso, assume-se que o bombardeamento por hidrogénio atómico quebra as ligações fracas entre os átomos de silício, propiciando a formação de ligações mais estáveis. Além disso, a própria recombinação exotérmica do hidrogénio atómico pode fornecer energia para a formação de regiões

ordenadas, num mecanismo similar à formação de silício microcristalino. Neste caso, a denominação usada é silício protocristalino

Seja qual for o mecanismo responsável pelo aparecimento dos nanocristais, é dado assente que uma elevada diluição de silano em hidrogénio é essencial para que ocorra a deposição de silício nanoestruturado, nomenclatura que se decidiu adoptar [4]. No primeiro caso permite a estabilidade do plasma na região de transição, ou no segundo, pelo efeito de erosão da superfície de crescimento. Porém, a relação exacta entre os dois gases não é consensual, uma vez que está muito dependente da geometria do reactor de deposição.

A incorporação de nanocristais permite reduzir a densidade de defeitos (logo estados localizados), comparativamente ao silício amorfo ou microcristalino, influenciando de um modo positivo as propriedades eléctricas e ópticas deste material. Contudo, como foi já referido, os filmes de silício nanoestruturado são depositados num regime de transição onde são usadas condições extremas, como seja uma potência r.f. elevada e uma alta diluição do silano em hidrogénio. Isto significa que a superfície do filme em crescimento é sujeita a um forte bombardeamento iónico, que pode contribuir para a criação de defeitos. É também sabido que neste material existem tensões internas [14,15], que podem resultar exactamente desse mesmo bombardeamento iónico. Isso é confirmado pela diminuição do estado de tensão em filmes de silício nanoestruturado depositados com frequências de excitação mais elevadas, onde a tensão eléctrica de autopolarização no plasma é menor [14]. Neste trabalho, e de modo a controlar o bombardeamento iónico dos filmes, foi colocada uma grelha ligada à massa para proteger o substrato.

A câmara de deposição contém um porta substratos rotativo com 4 posições, onde apenas uma delas é exposta ao plasma através de uma janela, como se pode observar na Figura 3.5 a) e b). Quando utilizada, a grelha é colocada nessa janela (Figura 3.5 c).

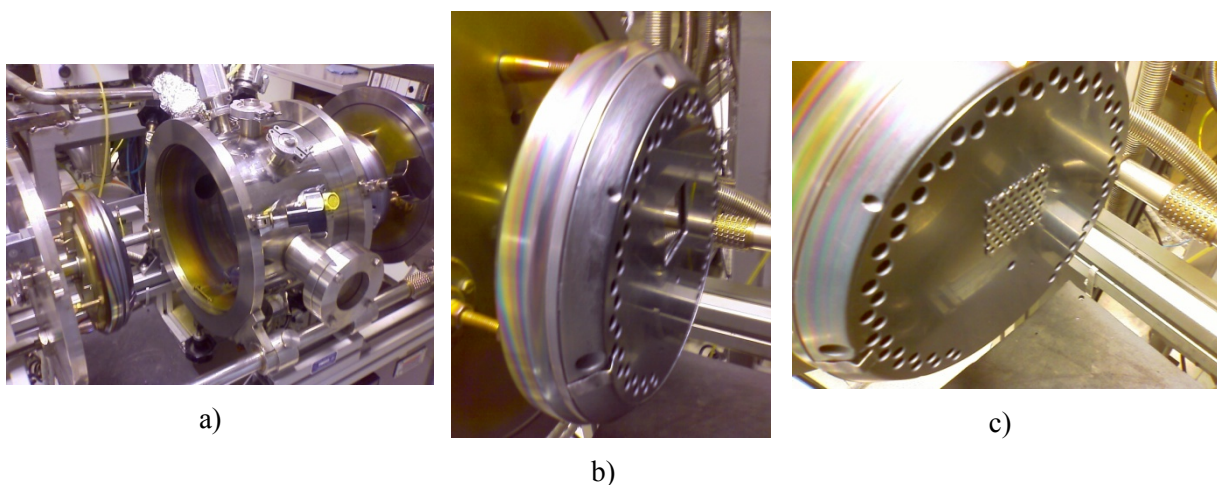


Figura 3.5 – a) Câmara de PECVD utilizada; b) Imagem do porta-substratos com a janela desprotegida, c) Imagem da janela protegida pela grelha.

3.2. Técnicas complementares de produção de *TFTs*

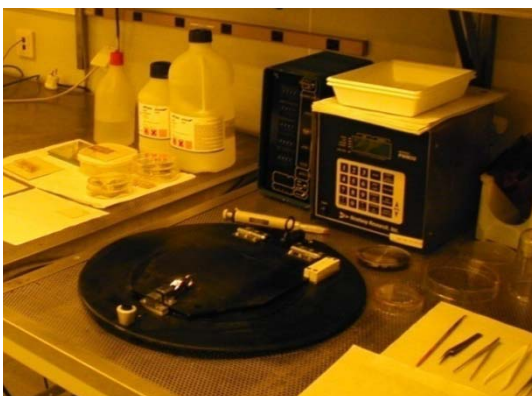
A produção de *TFTs* envolve a deposição de diferentes camadas, como sejam os eléctrodos, o semiconductor e o dieléctrico. No entanto, de modo a conseguir a configuração desejada para o dispositivo é necessário definir a geometria de cada uma dessas camadas, o que é efectuado, normalmente, recorrendo à litografia e erosão selectiva.

3.2.1. Fotolitografia

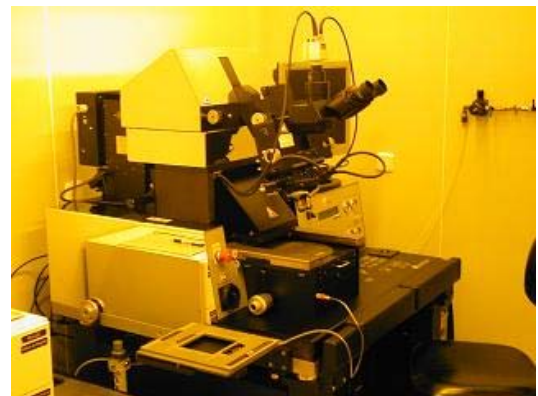
A fotolitografia (ou litografia óptica) é um processo utilizado na microfabricação e produção de microcircuitos para definição de estruturas e de padrões geométricos, com excelente reprodutibilidade de forma e dimensão ao longo do substrato.

O processo inicia-se pelo espalhamento de um polímero fotossensível (neste trabalho fotoresiste positivo AZ 6612) sobre o substrato utilizando um *spinner*, que não é mais que um prato giratório capaz de atingir milhares de rotações por minuto (rpm), sendo a espessura final inversamente proporcional à velocidade de rotação. O procedimento normal passa por iniciar o espalhamento a uma velocidade inferior, por exemplo 1000 rpm, de modo a cobrir toda a superfície. Posteriormente, a velocidade aumenta para 3000-5000 rpm para ajustar a espessura final, sendo o excedente espalhado para fora do substrato. Os tempos utilizados situam-se, normalmente, entre 20 e 50 segundos. O fotoresiste é então seco a uma temperatura a rondar 100°C, de modo a evaporar todo o solvente e solidificar parcialmente. A secagem pode ser feita em prato de aquecimento ou numa mufla.

O fotoresiste é posteriormente sensibilizado por exposição a radiação ultravioleta ($\lambda=405$ nanómetros). Esta é, provavelmente, a etapa mais crítica de todo processo litográfico, pois em caso de desalinhamento de um padrão com o anterior os dispositivos ficarão inutilizados. Para tal é utilizado um alinhador de máscaras, que permite colocar o substrato na posição correcta em relação à máscara que contém o padrão que se deseja transferir.



a)



b)

Figura 3.6 – a) *Spinner* e b) alinhador de máscaras existentes no CEMOP/UNINOVA.

Depois de sensibilizado o fotoresiste, é necessário revelar o padrão impresso. Neste trabalho foi utilizado um revelador livre de iões alcalinos (hidróxido de tetrametilamonia). Concluída a revelação, o padrão fica definido na superfície do substrato, efectuando-se a erosão das áreas expostas. Pode ser utilizada a erosão por via húmida, que recorre a soluções químicas, ou por via seca, através da erosão por plasma. É importante existir alguma selectividade, de modo a não danificar padrões previamente definidos. O fotoresiste é posteriormente removido num solvente, neste caso acetona.

Em vez de erodir as zonas expostas, existe também a possibilidade de depositar uma camada de um novo material sobre todo o substrato. Porém a temperatura de deposição está limitada a cerca de 150°C, de modo a não degradar o fotoresiste. Posteriormente, o fotoresiste é removido, permanecendo a camada depositada nas zonas que se encontravam expostas (Figura 3.7). Esta vertente da fotolitografia é conhecida por *lift-off* e é preferida, por exemplo, quando existe dificuldade em erodir o material em que se pretende definir o padrão ou a selectividade da erosão não é a desejada. Porém, tem como inconveniente a perda de definição. No decorrer deste trabalho, este foi o processo preferido para a litografia de todos os materiais utilizados nos *TFTs*, à excepção do silício, removido por erosão por plasma, e do alumínio, removido por uma solução química formada por uma mistura de ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido nítrico (HNO_3), e água (H_2O), numa proporção de 65%/6%/29%.

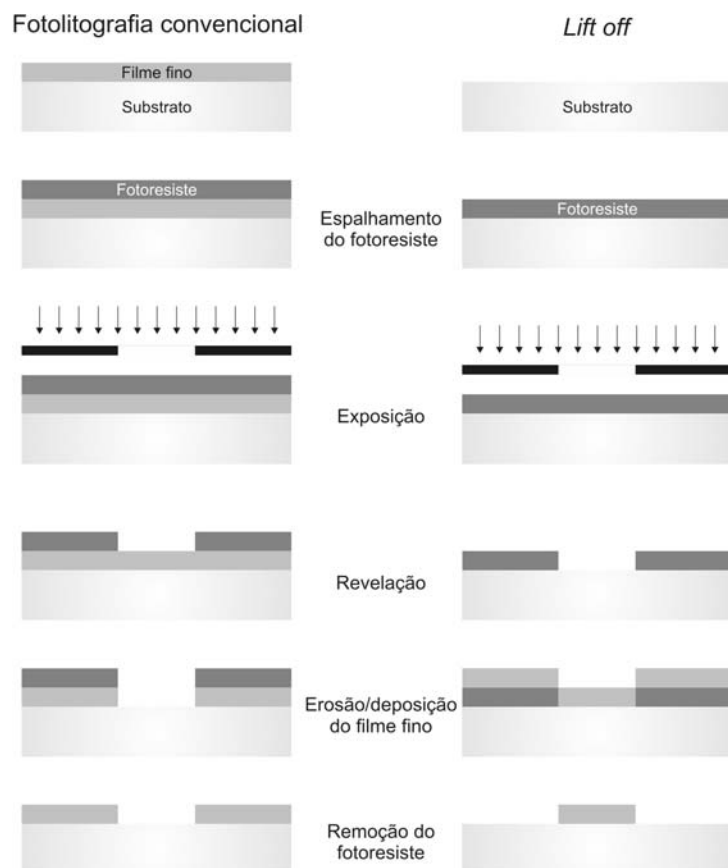


Figura 3.7 – Esquema do processo de fotolitografia pelo método convencional e por lift off.

3.2.2. Erosão por plasma

A erosão por plasma consiste, basicamente, em bombardear o substrato com iões de modo a remover o material não protegido pelo fotoresiste. Existem algumas variantes desta técnica, dependendo do tipo de iões utilizados. Por exemplo, caso estes reajam com os átomos das zonas expostas, a erosão ocorre por uma mistura de reacção química com bombardeamento iónico, processo conhecido por erosão reactiva (*RIE – Reactive Ion Etching*), técnica utilizada neste trabalho. Caso os iões não sejam reactivos, a erosão acontece apenas por efeito do bombardeamento (erosão por pulverização).

A *RIE* situa-se a meio caminho entre um processo puramente químico como a erosão por via húmida, e físico, como a erosão por pulverização. Isto tem consequências a nível de selectividade do processo e de anisotropia do perfil de erosão. Num método puramente físico a selectividade é baixa, dependendo apenas da energia de ligação entre os átomos no material bombardeado. A grande vantagem é a anisotropia do perfil de erosão. A introdução de iões reactivos confere à erosão um cariz químico, aumentando também a selectividade, mas com perda de anisotropia. No outro extremo temos a erosão por via húmida, preferencialmente isotrópica, processo crítico para tolerâncias apertadas, mas com possibilidade de ser extremamente selectivo.

Um reactor típico de *RIE* consiste numa câmara de vácuo (com entrada de gás e sistema de exaustão), com dois eléctrodos paralelos, sendo o substrato colocado num deles. Uma vez que o processo é reactivo, o tipo de gás a utilizar depende do material a erodir. Idealmente, os produtos de reacção são compostos voláteis, emitidos termicamente da superfície como resultado do bombardeamento iónico, que são bombeados pelo sistema de exaustão. Por exemplo, no caso do silício são utilizados gases contendo flúor (F), como o hexafluoreto de enxofre (SF_6) ou o tetrafluoreto de carbono (CF_4). O resultado da reacção é um composto volátil, o SiF_4 . A reacção pode ser limitada pela formação de iões no plasma, pelas reacções de superfície ou pela emissão de espécies após a reacção.



A ionização do gás e formação do plasma ocorre por influência da potência de rádio-frequência aplicada. A tensão de auto-polarização negativa que se forma no eléctrodo do substrato, devido à diferença na resposta ao campo eléctrico alterno entre iões e electrões, acelera os primeiros em direcção à superfície a erodir. A energia cinética adquirida favorece a reacção química entre os iões reactivos e o substrato, favorecendo simultaneamente o processo físico de pulverização.

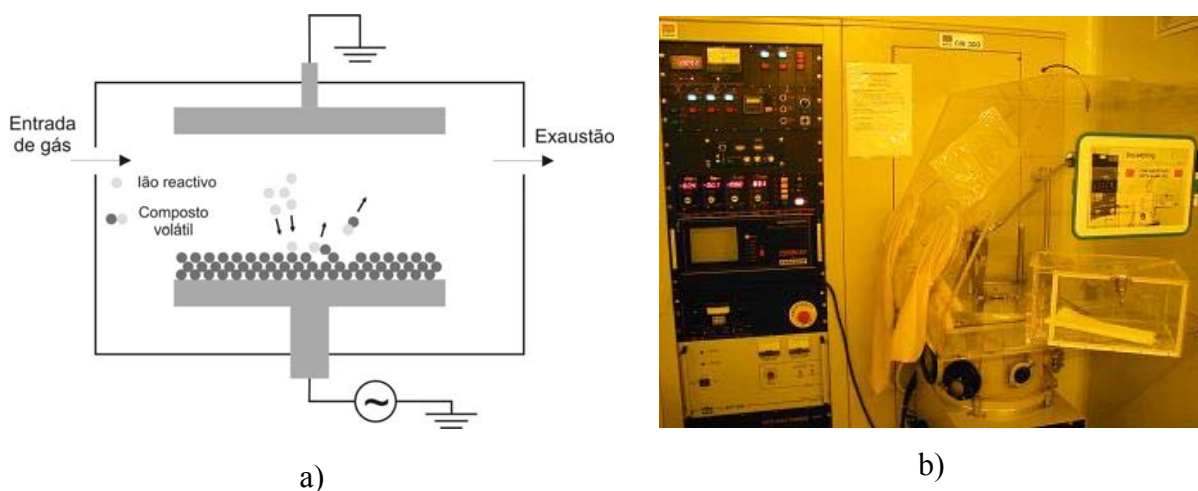


Figura 3.8 – a) Esquema de um reactor de RIE e b) foto do sistema utilizado.

Neste trabalho recorreu-se à técnica de *RIE* para a erosão de silício, usando SF_6 como gás de processo, num sistema *Alcatel GIR 300*, existente na câmara limpa do CEMOP/UNINOVA. Depois da definição dos padrões por fotolitografia, os substratos foram colocados na câmara, tendo sido esta evacuada até uma pressão a rondar 0,05 Pa. Foram utilizados os seguintes parâmetros, que conduzem a uma razão de erosão de $90 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Fluxo de SF_6 – 10 sccm

Pressão – 0,85 Pa

Potência de radiofrequência – 20 W

3.3. Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas no decorrer deste trabalho foram escolhidas com o intuito de obter informação sobre a estrutura, morfologia e composição dos filmes produzidos, bem como as suas propriedades eléctricas e ópticas.

3.3.1. Caracterização estrutural e morfológica

Nesta secção serão abordadas as técnicas utilizadas na caracterização estrutural e morfológica de filmes finos. No que diz respeito ao estudo da estrutura, recorreu-se às técnicas de difracção de raios-X (*XRD – X-ray Diffraction*) e microscopia electrónica de transmissão (*TEM – Transmission Electron Microscopy*). A caracterização da morfologia foi feita por microscopia electrónica de varrimento (*SEM – Scanning Electron Microscopy*).

3.3.1.1. Difracção de raios-X

A difracção de raios-X (*XRD – X-ray Diffraction*) é a técnica normalmente utilizada quando se pretende obter informação sobre a estrutura de um material, incluindo filmes finos,

sendo possível identificar se este é amorfo ou possui fases cristalinas. Além disso, em materiais policristalinos, permite detectar a presença de orientações preferenciais, que podem resultar de determinadas condições de processamento [16,17].

Quando um feixe electromagnético, com comprimento de onda bem definido, incide num material tem como consequência a oscilação das nuvens de electrões dos átomos irradiados. Este movimento faz com que sejam emitidas ondas electromagnéticas com a mesma frequência das incidentes, num fenómeno conhecido por difracção. Se os átomos estiverem organizados de maneira periódica, formando planos, e se o comprimento de onda da radiação se situar na gama dos espaçamentos inter-atómicos, como no caso da radiação X, podem ocorrer interferências construtivas e destrutivas. Quando a radiação incide segundo um determinado ângulo em relação à superfície da amostra (θ), as interferências construtivas acontecem para múltiplos (n_i) do comprimento de onda (λ), relacionados com o espaçamento entre planos atómicos (d_{hkl}). Este fenómeno é descrito pela lei de Bragg [18]:

$$n_i \lambda = d_{hkl} \text{sen} \theta \quad (3.3)$$

O ângulo θ é também conhecido por ângulo de Bragg, sendo 2θ o ângulo de difracção, com a intensidade do feixe difractado a depender dos centros dispersores, ou seja, do número de planos atómicos ordenados e igualmente espaçados. Variando o ângulo de incidência da radiação, e medindo num contador a intensidade do feixe difractado, obtém-se um difractograma, onde as interferências construtivas aparecem na forma de picos.

Neste trabalho, foi utilizado um difractómetro de raios-X Rigaku DMAX III-C com uma ampola de cobre (Figura 3.9 b), existente no Centro de Investigação de Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa (CENIMAT). Foi usada a radiação $K\alpha$ do cobre (0,15418 nm) numa gama angular de 2θ compreendida entre 20 e 60°, com uma resolução de 0,04°.

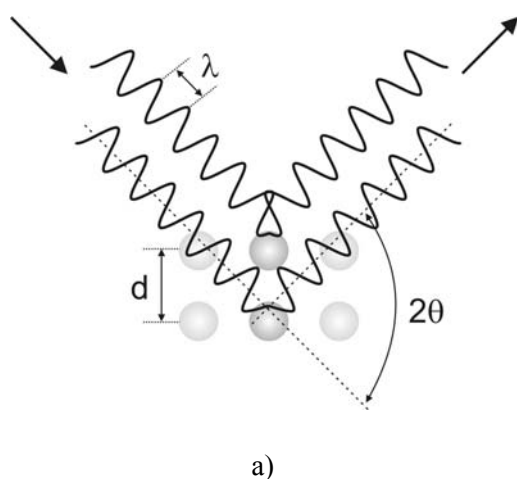


Figura 3.9 – a) Interferência construtiva (lei de Bragg); b) Difractómetro Rigaku DMAX III-C.

3.3.1.2. Microscopia electrónica de transmissão (TEM)

A microscopia electrónica de transmissão (*TEM - Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica muito poderosa na análise de filmes finos. Um microscópio convencional de *TEM* é capaz de obter imagens de elevada ampliação de uma amostra, que pode ser complementado com um padrão de difracção da área seleccionada.

Em *TEM*, o interesse recai nos electrões que são transmitidos após a interacção de um feixe electrónico de elevada energia com a amostra a analisar. Os electrões que não são dispersos permitem determinar regiões mais finas ou espessas da amostra, por aparecimento de zonas mais ou menos brilhantes na imagem, respectivamente, permitindo obter informações sobre a morfologia, por exemplo [19,20]. Caso sejam transmitidos de forma elástica, os electrões são dispersos pelos átomos da amostra sem qualquer perda de energia inicial. Em regiões cristalinas, a dispersão acontece segundo ângulos bem definidos, obedecendo à lei de Bragg, formando um padrão constituído por pontos. Esta imagem permite obter informação sobre a orientação, arranjo atómico e fases presentes na zona analisada [19,21]. Caso o material seja amorfo o padrão assemelha-se a uma nuvem em forma de anel, por indefinição dos ângulos de difracção. Por fim, os electrões dispersos de modo inelástico perdem energia ao atravessarem a amostra. Sendo esta perda de energia característica do material a analisar, pode ser extraída informação sobre a composição ou ligações químicas existentes [22,23].

As imagens em secção de *TEM* foram obtidas num microscópio de transmissão *Philips TEM CM300* com filamento de LaB_6 a 300 kV, no laboratório Forschungszentrum Rossendorf, em Dresden (Figura 3.10). A preparação foi efectuada colando duas partes da amostra filme com filme, efectuando uma erosão mecânica inicial. A erosão final foi efectuada por feixe de iões de árgon, com uma energia de 5 keV (*ion milling*).



Figura 3.10 – Microscópio electrónico de transmissão *Philips CM300 SuperTWIN*.

3.3.1.3. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento (*SEM - Scanning Electron Microscopy*) é utilizada para obter imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido ao modo como são obtidas, as imagens possuem uma aparência tridimensional, o que é bastante útil na análise da morfologia [24].

O modo mais usual de aquisição de imagem passa por analisar os electrões secundários emitidos pela amostra, após incidência do feixe electrónico primário. Estes possuem baixa energia (< 50 eV), sendo originários de regiões poucos nanómetros abaixo da superfície. A imagem é conseguida por varrimento de uma pequena zona da amostra pelo feixe primário. Se este penetrar na amostra perpendicularmente, a região activada, e consequentemente a emissão secundária, é simétrica em torno desse eixo. Se o ângulo de incidência do feixe primário mudar, a zona activada muda de posição e a distância percorrida pelos electrões secundários altera-se, mudando também o sinal gerado no detector. Assim, a morfologia é traduzida na imagem obtida, com os pontos mais altos da superfície a aparecerem com mais brilho.

A obtenção das imagens de *SEM* foi feita recorrendo a um microscópio electrónico com emissão por efeito de campo *Hitachi S-4100*, existente no laboratório CICECO da Universidade de Aveiro (Figura 3.11). Antes de serem inseridas no microscópio, as amostras foram previamente preparadas, sendo coladas a um porta-amostras através de cola condutora de grafite e cobertas com uma fina camada também de grafite, de modo a evitar a acumulação de carga durante a obtenção das imagens.

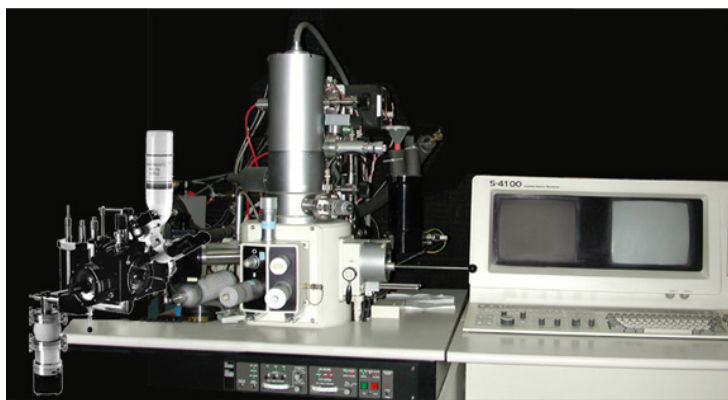


Figura 3.11 – Imagem do microscópio electrónico com emissão por efeito de campo *Hitachi S-4100*.

3.3.2. Caracterização composicional

A caracterização composicional foi usada apenas no estudo de filmes de silício policristalino obtidos por *MIC*, tendo sido utilizadas as seguintes técnicas: espectrometria de retro-dispersão de *Rutherford* (*RBS - Rutherford Backscattering Spectrometry*), a

Fluorescência de raios X (*XRF – X-Ray Fluorescence*) e a espectroscopia de electrões de Auger (*AES - Auger Electron Spectroscopy*).

3.3.2.1. Espectrometria de retro-dispersão de Rutherford

A espectrometria de retro-dispersão de Rutherford (*RBS*) baseia-se nas colisões entre núcleos atômicos e envolve a medição do número e energia de iões de um feixe retro disperso após incidência numa amostra. Deste modo, é possível determinar a massa atômica e concentração dos elementos presentes na zona próxima da superfície (cerca de uma dezena de micrómetros), em função da profundidade. A técnica de *RBS* é ideal para determinar a concentração de elementos com massa atômica maior que o principal constituinte da amostra, com a grande vantagem de ser absoluta, sem necessidade de padrões para a quantificação. A grande desvantagem é a fraca sensibilidade para elementos mais leves ou a profundidades maiores.

Se os iões incidentes não atingirem nenhum átomo na superfície, a sua energia diminui à medida que penetra e sai da amostra, após dispersão num átomo mais profundo [25]. Isto significa que a técnica de *RBS* pode ser usada para determinar um perfil de composição ao longo de uma região abaixo da superfície, tornando-se particularmente útil na análise de filmes finos.

Os espectros de *RBS* foram obtidos usando um feixe de iões de hélio com 1,7MeV, com um ângulo de incidência de 60° em relação à normal da superfície. Os iões retro-dispersos foram medidos num detector PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon*) com uma resolução de 15 keV, a um ângulo de dispersão de 170°, e uma abertura angular de 1,41 miliesferoradianos. O sistema utilizado encontra-se no Forschungszentrum Rossendorf, em Dresden (Figura 3.12).



Figura 3.12 – Imagem do sistema de RBS utilizado.

3.3.2.2. Fluorescência de Raios-X

A Fluorescência de Raios-X (*XRF*) é uma técnica normalmente utilizada na análise elementar qualitativa e quantitativa de todo o tipo de amostras, quer na investigação como na indústria. Comparada com outras técnicas, apresenta as vantagens de ser não-destrutiva, multi-elementar, rápida e não muito dispendiosa. Além disso, permite um limite de detecção constante para uma larga gama de elementos, sendo aplicável na determinação de concentrações desde 100% até algumas partes por milhão (ppm) [26]. A sua principal desvantagem é o facto de estar, normalmente, limitada à detecção de elementos de maior número atómico que o sódio [27].

O princípio físico da técnica de *XRF* baseia-se na emissão de radiação X por decaimento de electrões de níveis energéticos exteriores para preencher as lacunas criadas por excitação de electrões de níveis interiores. Uma vez que para cada elemento estes níveis apresentam energias características, a radiação X emitida permite, de um modo não destrutivo, determinar a composição da amostra (análise qualitativa). A intensidade dessas emissões permite determinar a relação entre concentrações em diferentes amostras, ou mesmo efectuar uma análise quantitativa, caso existam padrões calibrados.

A análise de *XRF* foi feita num espectrómetro ArtTAX da Intax, com ânodo de molibdénio, existente no laboratório da Secção de Conservação e Restauro da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (Figura 3.13). A escolha do local da amostra a analisar é feita recorrendo a um microscópico instalado no próprio equipamento. A radiação X foi obtida usando uma tensão de 40 kV e uma corrente de 600 mA no ânodo. O ângulo de excitação e detecção foram de 90° e 45°, respectivamente, tendo sido utilizado um feixe com 80 micrómetros de diâmetro.



Figura 3.13 – Imagem do espectrómetro ArtTAX da Intax.

3.3.2.3. Espectroscopia de electrões de Auger

A espectroscopia de electrões de Auger (*AES*) é uma técnica muito utilizada na determinação da composição elementar, sendo usada frequentemente na análise de superfícies, filmes finos e interfaces.

Quando um feixe de elevada energia (2 a 50 keV) incide na superfície de uma amostra, além da emissão de radiação X por decaimento de electrões de níveis exteriores para níveis interiores, pode também acontecer que a energia associada a esse decaimento origine a emissão de um terceiro electrão - electrão de Auger. A energia característica do electrão de Auger é específica de cada elemento e a sua detecção possibilita a determinação da composição da superfície analisada. Como a emissão característica de electrões Auger é mais provável para elementos leves que para elementos pesados (onde os electrões estão mais fortemente ligados ao núcleo), esta técnica possibilita a detecção de elementos com número atómico superior a 3 [28].

As análises de *AES* foram efectuadas no Forschungszentrum Rossendorf, em Dresden, num espectrómetro Auger *Microlab 310F*, com emissão por efeito de campo e um detector de energia hemisférico (Figura 3.14). As transições usadas para analisar as amostras de silício policristalino obtidas por *MIC* foram:

- Ni: LM2: 863 eV
- Si: KL1: 1616 eV

O efeito Auger acontece num volume muito pequeno, cerca 300 nanómetros cúbicos ($3 \times 10^{-19} \text{ cm}^3$) para energias de excitação típicas [29]. Assim sendo, a análise em profundidade foi efectuada recorrendo à erosão com um feixe de iões de árgon com a 3 keV, cuja razão de erosão foi determinada usando um perfilómetro *Dektak 800*.

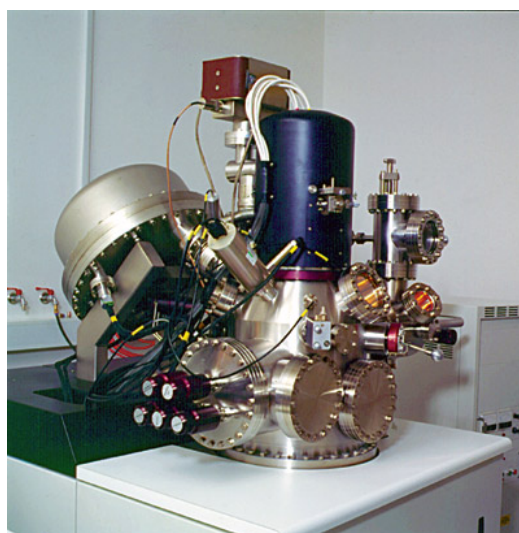


Figura 3.14 – Imagem do espectrómetro Auger *Microlab 310F*.

3.3.3. Caracterização óptica

O estudo das propriedades ópticas foi efectuado recorrendo à elipsometria espectroscópica (*SE – spectroscopic ellipsometry*). Esta técnica revelou-se muito útil na confirmação de resultados obtidos por outras técnicas, como por exemplo, no que respeita à estrutura e composição, além de permitir a obtenção de parâmetros como a função dieléctrica, índice de refração, coeficiente de extinção, hiato energético e espessura dos filmes produzidos.

3.3.3.1. Elipsometria espectroscópica

A elipsometria espectroscópica (*SE*) é uma técnica óptica não destrutiva que permite determinar a função dieléctrica de um material. Através de modelação dos resultados experimentais é possível inferir propriedades como rugosidade [30,31], estrutura [12,32] ou até a presença de contaminantes [33,34].

A base da elipsometria consiste na medição, após reflexão na amostra, da variação de amplitude e fase entre as componentes paralela e perpendicular de um feixe de luz polarizado, em relação ao plano de incidência. Os dados experimentais são obtidos por medição da polarização após reflexão, conhecido por coeficiente de Fresnel, dado por:

$$\rho_F = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (3.4)$$

onde r_p e r_s são os coeficientes de reflexão para a luz polarizada paralela e perpendicularmente ao plano de incidência. A expressão pode ser descrita em função dos ângulos elipsométricos Ψ e Δ , sendo $\tan \Psi$ a razão da amplitude entre os coeficientes de reflexão e Δ a mudança relativa de fase.

Na elipsometria espectroscópica de modelação de fase, a luz reflectida é modelada por um modulador foto-elástico que permite a rápida e precisa aquisição de dados ao longo de uma vasta gama de comprimentos de onda (energia). Devido ao efeito foto-elástico, o modulador induz uma mudança de fase entre o feixe reflectido e o resultante, sendo a intensidade final dada por:

$$I_m(\lambda, t) = [I_0 + I_S \sin \delta(t) + I_C \cos \delta(t)] \quad (3.5)$$

onde I_0 , I_S e I_C são as componentes do sinal modulado, com a mudança de fase induzida a ser dada por:

$$\delta(t) = A_M \sin(\varpi \cdot t) \quad (3.6)$$

onde A_M é a amplitude de modelação, proporcional a V_M/λ , sendo V_M a tensão de excitação, λ o comprimento de onda da luz e ϖ a frequência de modelação (50 kHz para o elipsómetro

utilizado). Para as orientações escolhidas do analisador, polarizador e modulador, em relação ao plano de incidência ($A=45^\circ$, $P=45^\circ$ and $M=0^\circ$), I_0 , I_S and I_C são dados por

$$I_0 = 1 \quad (3.7a)$$

$$I_S = \text{sen}2\psi \cdot \text{sen}\Delta \quad (3.7b)$$

$$I_C = \text{sen}2\psi \cdot \text{cos}\Delta \quad (3.7c)$$

O sinal resultante é analisado de modo a determinar I_S e I_C , sendo todas as outras grandezas (Δ , Ψ , ε_1 , ε_2 , n , k , etc.) geradas a partir destes.

A espessura de cada camada e os valores dos parâmetros que constituem o modelo óptico para modelação dos resultados são determinados minimizando a função de erro (χ^2):

$$\chi^2 = \frac{1}{2N_{\text{exp}} - m - 1} \sum_{i=1}^n [(I_{S_i}^{\text{exp}} - I_{S_i}^{\text{cal}})^2 + (I_{C_i}^{\text{exp}} - I_{C_i}^{\text{cal}})^2] \quad (3.8)$$

onde N_{exp} é o número de pontos experimentais e m o número de parâmetros de ajuste. Valores abaixo da unidade indicam que a simulação descreve bem a função dieléctrica do material [35].

O ajuste é feito em I_S e I_C , derivados directamente dos componentes de *Fourier* do sinal detectado, pois o erro é essencialmente constante e independente do estado de polarização da radiação incidente. Assim o processo de ajuste não necessita de nenhum factor de ponderação nos valores dos parâmetros elipsométricos [36].

Os dados experimentais foram obtidos num elipsómetro *Jobin Yvon Uvisel* com modelação de fase a 50 kHz existente no CENIMAT (Figura 3.15 b), na gama de energia entre 1,5 e 5,0 eV para filmes finos de silício e entre 1,5 e 6,0 eV, no caso do óxido de háfnio, com um ângulo de incidência de 70° . A modelação e ajuste dos resultados experimentais foram efectuados utilizando o programa informático DELTAPSI versão 2.2.1.7.

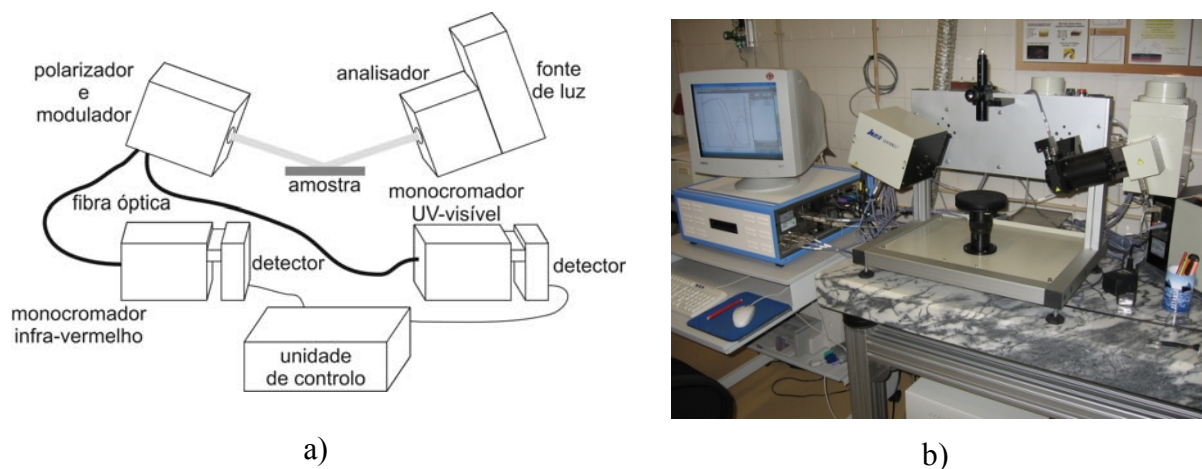


Figura 3.15 – a) Esquema e b) imagem do elipsómetro *Jobin Yvon Uvisel* existente no CENIMAT.

3.3.4. Caracterização eléctrica

A caracterização eléctrica dos filmes finos de silício policristalino foi feita recorrendo a medidas de condutividade no escuro em função da temperatura. No que respeita à caracterização eléctrica do óxido de háfnio foram utilizadas medidas da característica capacidade-tensão ($C-V$) e corrente-tensão ($I-V$) em estruturas metal-isolante-semicondutor ($MIS - metal-insulator-semiconductor$).

3.3.4.1. Condutividade eléctrica em função da temperatura

A condutividade eléctrica no silício policristalino, como foi referido no capítulo 1, é afectada pela estrutura do material, nomeadamente a presença de zonas cristalinas (grãos) e fronteiras de grão, que podem ser consideradas zonas amorfas e com elevada densidade de defeitos. Isto faz com que existam estados de cauda nos limiares das bandas de condução e valência, ou que possam mesmo aparecer estados no interior do hiato.

Como material semicondutor que é, a condutividade eléctrica no silício policristalino é termicamente activada, aumentando com a temperatura, por excitação térmica de portadores. Quando a densidade de defeitos é reduzida, a temperaturas superiores a 250K, a condução processa-se essencialmente por estados extensos, sendo a variação da condutividade (σ) com a temperatura (T) dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (3.9)$$

onde σ_0 é o factor pré-exponencial, relacionado com a condutividade metálica mínima do semicondutor e consequentemente com a mobilidade dos portadores nos estados extensos, E_A é a energia de activação e k_B a constante de Boltzmann. Considerando a condução dominada por electrões (o que pode acontecer mesmo em materiais intrínsecos devido à maior mobilidade destes), E_A representa a diferença entre a banda de condução e o nível de Fermi ($E_C - E_F$). Quando os portadores maioritários são buracos, E_A representa a diferença entre o nível de Fermi e a banda de valência ($E_F - E_V$).

A temperaturas mais baixas, a condutividade passa a ser dominada pelos estados localizados nas caudas das bandas, sendo a sua variação com a temperatura dada por:

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_{AH}}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

onde E_{AH} é dado pela diferença entre a energia do estado de cauda e o nível de Fermi, acrescido da energia associada ao processo de salto ($E_{CA} - E_F + W_I$) e σ_1 é o factor pré-exponencial, sendo menor que σ_0 .

Uma medida da condutividade em função da temperatura permite observar o aparecimento destes dois regimes, bem como a sua extensão em termos de gama de temperatura (Figura 3.16). Destes dados podem retirar-se algumas informações importantes acerca da qualidade do material. Por exemplo, se o primeiro regime dominar numa gama larga de temperatura, o material possuirá uma estrutura mais ordenada e melhor qualidade cristalina. A estrutura apresentará mais defeitos quanto mais significativa for a predominância do segundo regime. Para o material intrínseco, a energia de activação (E_A) será, idealmente, cerca de metade do valor do hiato energético, ou seja, entre 0,55 e 0,60 eV no caso do silício policristalino [37,38].

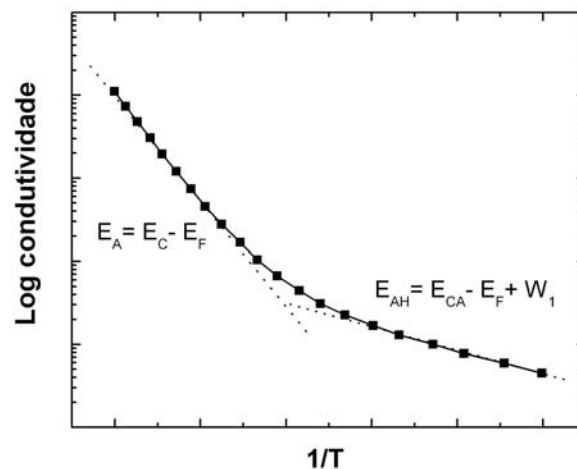


Figura 3.16 – Representação de uma medida de condutividade de um filme fino de silício policristalino com indicação dos dois regimes de condução.

A preparação das amostras para as medidas de condutividade requer a deposição prévia de eléctrodos metálicos coplanares na superfície da mesma. São normalmente utilizados contactos de alumínio em forma de “T”, depositados por evaporação, recorrendo a uma máscara mecânica para a definição da sua geometria (Figura 3.17 a). Os eléctrodos metálicos utilizados possuem 4 milímetros de largura (w), separados por 1 milímetro (l), e cerca de 200 nanómetros de espessura. As medidas foram efectuadas em vácuo, num crióstato *BIORAD 500* existente no CENIMAT, utilizando um electrómetro *Keithley 617* para aplicar a tensão (V) e medir a corrente (I) (Figura 3.17 b). Toda a medida é controlada por um computador, registando dez valores de corrente para cada temperatura, sendo calculado o valor médio. A condutividade é então determinada pela expressão:

$$\sigma = \frac{I \cdot l}{V \cdot d \cdot w} \quad (3.11)$$

onde d é a espessura do filme fino de silício.

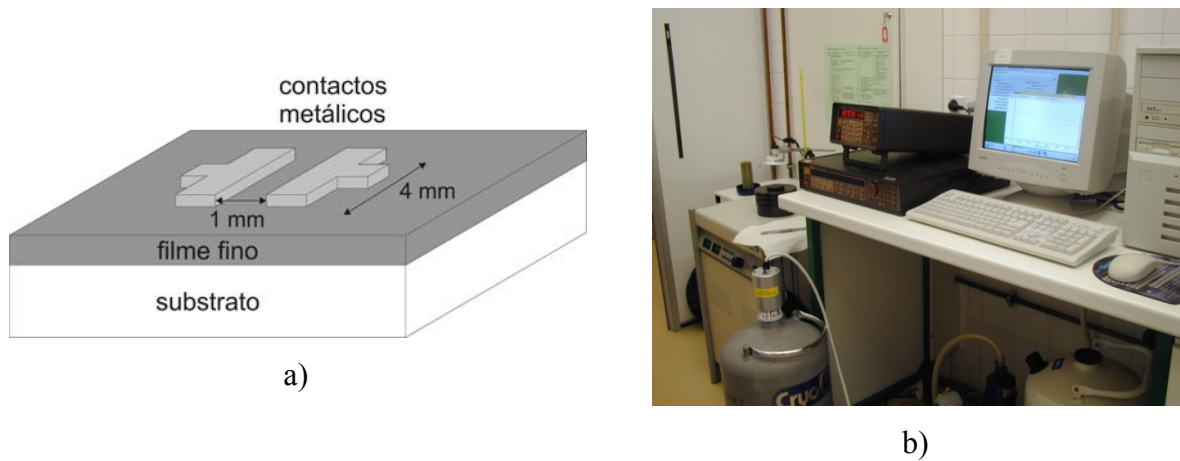


Figura 3.17 – a) Configuração dos eléctrodos de alumínio e b) fotografia do sistema utilizado.

3.3.4.2. Característica capacidade-tensão

Numa estrutura MIS ideal, sem qualquer tensão aplicada, a diferença entre a função de trabalho do metal e do semiconductor é zero, ou seja, o diagrama bandas de energia é plano (condição de bandas planas – V_{FB} - flat band voltage). Além disso, as únicas cargas que existem na estrutura, sob qualquer estado de polarização, são as que se encontram no semiconductor e as que, em igual quantidade mas de sinal oposto, existem no metal depositado sobre o isolante. Por fim, não existe transporte de cargas através do isolante sob polarização, ou seja, este tem resistividade infinita.

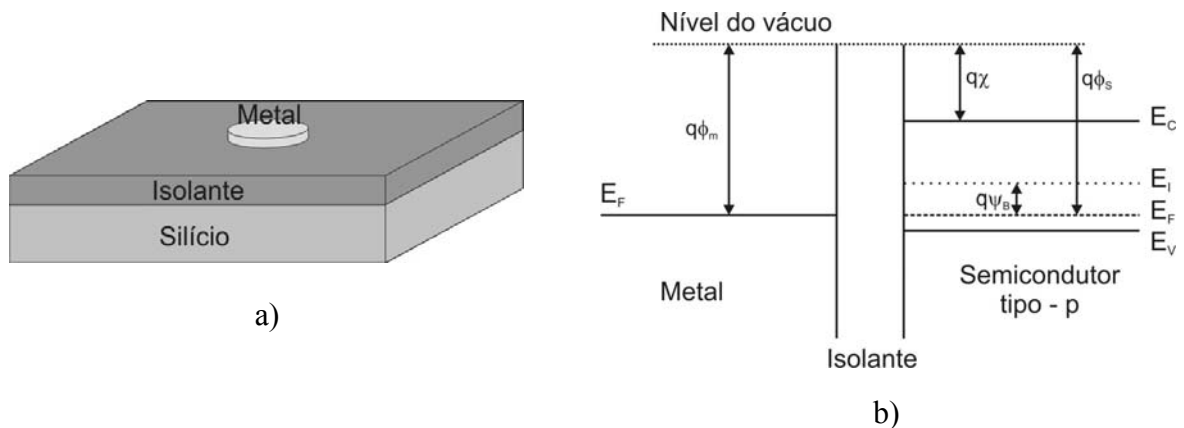


Figura 3.18 – a) Representação de uma estrutura MIS, b) diagrama de bandas de energia para uma estrutura MIS ideal.

Para um semiconductor tipo p, quando a estrutura MIS é polarizada directamente (tensão negativa na porta), as bandas de energia junto do semiconductor flectem para cima, originando um aumento na diferença entre o nível de Fermi (E_F) e o nível intrínseco (E_i). Isto faz com que ocorra a acumulação de buracos junto à interface isolante-semiconductor – regime de acumulação. Para uma pequena tensão positiva, as bandas de energia flectem para baixo, a diferença entre o nível de Fermi e o nível intrínseco diminui e os portadores maioritários

(buracos) são deflectidos da região da interface – regime de depleção. À medida que a tensão positiva aumenta, o nível de Fermi supera o nível intrínseco e a concentração de electrões supera a de buracos junto à interface – regime de inversão.

Tabela 3.1 – Regimes de polarização numa estrutura MIS.

Polarização	Regime
$V < 0$	Acumulação
$V = 0$	Condição de bandas planas
$q\psi_B > V > 0$	Depleção
$V = q\psi_B$	Nível intrínseco
$V > q\psi_B$	Inversão

No regime de acumulação, não existe camada de depleção no semiconductor, ou seja, a capacidade total da estrutura é aproximadamente igual à capacidade do isolante. Assim sendo, neste regime é possível determinar a sua constante dieléctrica. No outro extremo, quando em inversão, a região de depleção vai aumentando com a tensão positiva de porta até atingir um máximo. Como a capacidade total da estrutura é uma combinação em série da capacidade do isolante e da região de depleção no semiconductor, esta atinge o seu valor mínimo. Porém, isto acontece se a região de depleção se formar apenas junto à interface com o isolante, o que é válido para frequências de excitação elevadas, tipicamente acima do 1 kHz. Para frequências menores, a taxa de geração-recombinação na superfície de depleção torna-se mais rápida que a variação da tensão e os electrões (portadores minoritários) podem seguir o sinal da porta, dando origem a uma troca de carga na zona de inversão. Como resultado, a capacidade no regime de inversão será novamente dada apenas pela capacidade do isolante (Figura 3.19 a).

Uma estrutura MIS real apresenta desvios na curva $C-V$ originados, essencialmente, por dois factores. Desde logo, para os metais normalmente utilizados como eléctrodo de porta, a diferença na função de trabalho para o silício não é nula ($\phi_{ms} = \phi_m - \phi_s \neq 0$). Além disso, existem diferentes tipos de cargas no isolante e na interface com o silício, que estão relacionadas com os defeitos presentes, que irão influenciar a curva $C-V$ de modo diferente. O desvio mais significativo é a alteração da tensão de bandas planas (V_{FB}), que idealmente é zero, mas que numa estrutura MIS real é dada por:

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_f + Q_t + Q_m}{C_i} \quad (3.12)$$

onde Q_f são as cargas fixas no isolante, Q_t as cargas armadilhadas e Q_m as cargas móveis. Estas duas últimas contribuem também para o aparecimento de histerese. O efeito na

característica $C-V$ é representado pela curva 2 na Figura 3.19 b). Existem ainda as cargas armadilhadas na interface silício-isolante (Q_{it}), que quando em número significativo, além de influenciar o valor de V_{FB} , irão contribuir também para que a zona de depleção seja alargada, distorcendo a característica $C-V$ (curva 3 da Figura 3.19 b). O exemplo apresentado é para o silício tipo p, sendo que para o silício tipo n a curva apresentaria um aspecto simétrico.

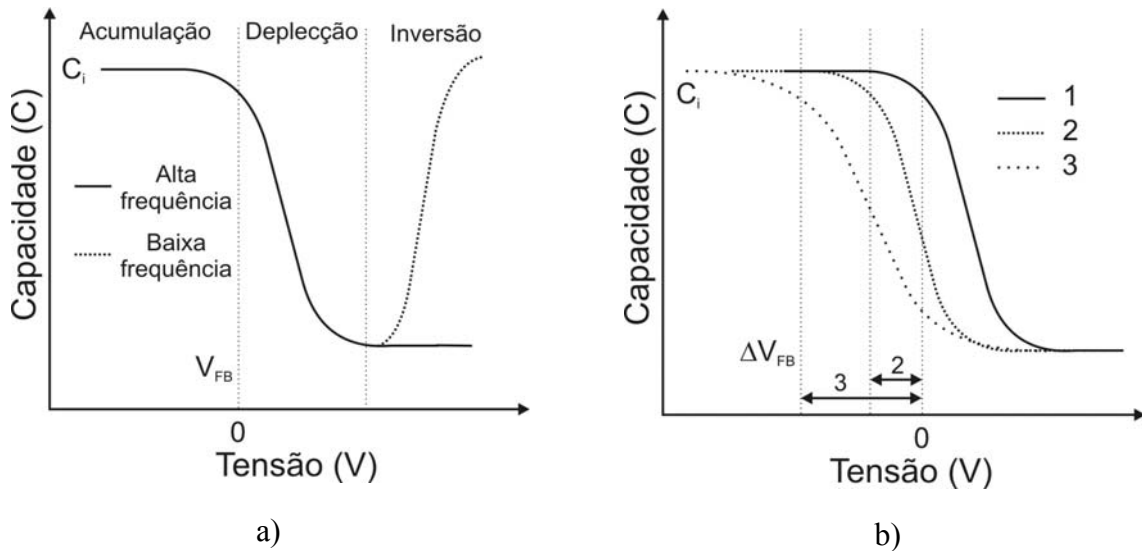


Figura 3.19 – a) Característica $C-V$ para uma estrutura MIS ideal, b) esquematização dos possíveis desvios à característica $C-V$ numa estrutura MIS real – a curva 1 representa a característica ideal, a curva 2 o efeito de Q_f , Q_i e Q_m e a curva 3 o efeito de Q_{it} .

As cargas armadilhadas na interface (Q_{it}), normalmente definidas como a densidade de estados por unidade de área na interface (D_{it}), são tidas como a maior limitação na aplicação a transístores de efeito de campo, uma vez que reduzem a mobilidade dos portadores. Este tipo de cargas é originado por defeitos estruturais na interface, que originam estados energéticos no hiato do semiconductor. As cargas fixas (Q_f) estão localizadas na região próxima da interface (menos de 5 nanómetros), podendo ser carregadas ou descarregadas. A sua polaridade depende das condições em que o isolante foi crescido ou recozido, sendo geralmente são positivas, contribuindo para um deslocamento da curva no sentido de tensões negativas. Átomos ionizados ou ligações incompletas na região próxima da interface contribuem para o aparecimento deste tipo de cargas [39]. As cargas armadilhadas (Q_t), estão associadas a defeitos originados, por exemplo, por radiação de elevada energia como raios X ou bombardeamento por electrões. Estão distribuídas dentro do dieléctrico e podem ser minimizadas através de tratamento térmico. Por fim, as cargas móveis (Q_m), são iões alcalinos existentes no isolante que se movimentam sob efeito de temperaturas ou tensões elevadas.

A constante dielétrica e o tipo de defeitos existentes nos dielétricos depositados foram determinados através da análise da característica $C-V$ em estruturas MIS . Foi utilizado como substrato silício cristalino tipo p, orientação $\langle 100 \rangle$, com uma concentração de dopante na ordem de $1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. A superfície do silício foi previamente limpa em acetona e álcool isopropílico, sendo o óxido nativo posteriormente removido numa solução de HF 1:10. Por fim, o substrato foi passado por água ultra-pura e seca com jacto de azoto.

A deposição do dielétrico foi efectuada por pulverização catódica. Foram evaporados contactos circulares de alumínio com 1 milímetro de diâmetro através de uma máscara mecânica, tendo sido também evaporado alumínio na face posterior do silício. A caracterização $C-V$ foi efectuada num analisador de impedâncias *Agilent 4294A*, com uma excitação de 100mV a uma frequência de 1MHz.



Figura 3.20 - Analisador de impedâncias *Agilent 4294A* existente no CENIMAT.

3.3.4.3. Característica corrente-tensão

Foi referido na secção anterior que numa estrutura MIS ideal não existe condução eléctrica através do isolante. Contudo, podem ocorrer diferentes tipo de condução, dependendo da sua espessura e dos defeitos que nele possam existir. O tunelamento directo entre o nível de Fermi do metal e o topo da banda de condução do silício pode acontecer em isolantes muito finos. Para camadas mais espessas, normalmente acima da dezena de nanómetros, a corrente por tunelamento quântico directo é pequena. Contudo, quando se polariza directamente a estrutura MIS (tensão negativa na porta no caso de silício tipo p), torna-se possível o tunelamento de electrões do nível de Fermi do metal para a banda de condução do isolante, por abaixamento desta na interface com o silício, onde ficam livres para se moverem. Nestas condições, a relação entre a densidade de corrente (J) e a campo eléctrico no isolante (E_{el}) é descrita pela teoria de Fowler-Nordheim [40].

$$J = K_1 \cdot E_{el}^2 \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m_e}}{qh} \frac{(q\phi_B)^{3/2}}{E}\right) = K_1 \cdot E_{el}^2 \exp\left(-\frac{K_2}{E_{el}}\right) \quad (3.13)$$

onde m_e é a massa efectiva do electrão no isolante, q a carga do electrão, ϕ_B é a barreira entre o nível de Fermi e o topo da banda de condução do isolante. K_1 e K_2 são constantes típicas do processo de transporte [40]. Se existir uma relação linear entre o quociente da densidade de corrente pelo quadrado do campo eléctrico e o inverso deste, este mecanismo domina a condução eléctrica numa estrutura MIS.

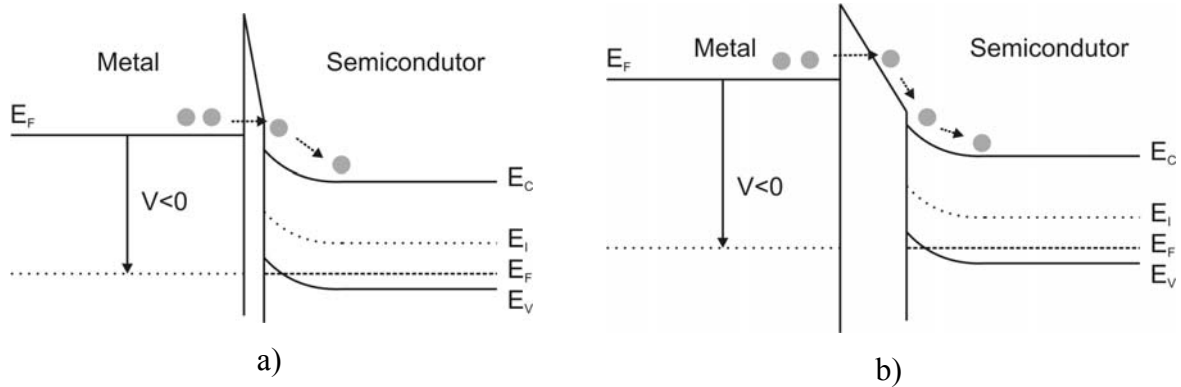


Figura 3.21 – Esquema ilustrativo do mecanismo de condução eléctrica em isolantes por: a) tunelamento directo e b) tunelamento Fowler-Nordheim.

O mecanismo de Fowler-Nordheim domina normalmente a condução em isolantes para campos eléctricos elevados, ou quando a sua espessura é muito pequena, e implica que os portadores de carga se movam livremente através do isolante. Isto acontece, por exemplo, no caso do óxido de silício crescido termicamente, onde a densidade de defeitos é baixa. Porém, esta não é a realidade para a maioria dos dieléctricos depositados, que possuem uma maior densidade de defeitos estruturais, responsáveis pelo aparecimento de estados energéticos adicionais perto do limiar das bandas, que armadilham portadores. Estes estados armadilha dominam o fluxo de corrente por um processo de captura e emissão de portadores de carga que são injectados no isolante. Este mecanismo de condução é conhecido por Poole-Frenkel, sendo o isolante atravessado por uma simples densidade de corrente de deriva, relacionando-se com o campo eléctrico da seguinte forma [41]:

$$J = \sigma_{PF} \cdot E_{el} \cdot \exp\left[-\frac{q}{k_B T} \left(\phi_B - \sqrt{\frac{qE_{el}}{\pi\epsilon_0\epsilon_{af}}}\right)\right] = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} \sqrt{E_{el}} - q\phi_B}{zk_B T}\right) \quad (3.14)$$

onde J_0 é a densidade de corrente para campos eléctricos baixos, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura, ϵ_0 a permissividade do vazio e ϵ_{af} é a constante dieléctrica de alta frequência, assumindo-se, normalmente, como sendo o quadrado do índice de refração [42]. O factor z , chamado factor de compensação, que varia entre 1 e 2, aumentando com a densidade de

estados armadilha, é acrescentado à expressão de modo a traduzir o efeito destes. O coeficiente de abaixamento de barreira ou de Poole-Frenkel, β_{PF} , é dado por:

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{q^3}{\pi\epsilon_0\epsilon_{af}}} \quad (3.15)$$

Quando existe uma relação linear entre o logaritmo da densidade de corrente em função da raiz quadrada do campo eléctrico, este mecanismo domina a condução através do isolante. Porém, é necessário ter-se algum cuidado nesta análise, pois a condução por emissão Schottky, mecanismo essencialmente controlado pela interface, apresenta a mesma dependência. Apesar de expressões ligeiramente diferentes, o coeficiente de abaixamento de barreira (β_{SC}) é determinado do mesmo modo sendo, teoricamente, metade do coeficiente de Poole-Frenkel.

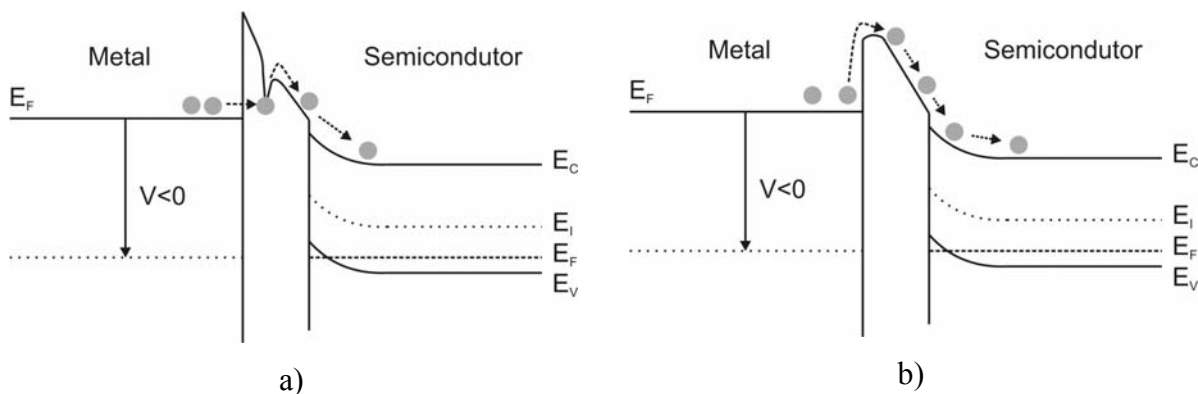


Figura 3.22 – Esquema ilustrativo do mecanismo de condução eléctrica em isolantes por: a) emissão Poole-Frenkel e b) emissão Schottky.

A determinação corrente de fuga nos dieléctricos depositados, bem como o mecanismo dominante, foi efectuada através da característica $I-V$, obtida utilizando as mesmas estruturas MIS da caracterização $C-V$. As medidas foram efectuadas à temperatura ambiente, no mesmo sistema usado para a determinação da condutividade em função da temperatura em filmes de silício policristalino. A tensão aplicada na porta das estruturas MIS variou entre 5 e -5V, com um intervalo de 1 segundo entre pontos.

3.4. Referências

- [1] R. Wallace, G. Wilk, *MRS Bulletin*, 27 (2002) 192-197
- [2] A. Hatzopoulos, N. Arpatzani, D. Tassis, C. Dimitriadis, F. Templier, M. Oudwan, G. Kamarinos, *IEEE Transaction on Electron Devices*, 54 (2007)1265-1269
- [3] K. Cherenack, A. Kattamis, B. Hekmatshoar, J. Sturm, S. Wagner, *IEEE Electron Devices Letters*, 28 (2007) 1004-1006

- [4] L. Raniero, I. Ferreira, L. Pereira, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 1945–1948
- [5] J. Ngaruiya, S. Venkataraj, R. Drese, O. Kappertz, T. Pedersen, M. Wuttig, *Physics Status Solid A*, 198 (2003) 99–110
- [6] K. Ng, N. Zhan, C. Kok, M. Poon, H. Wong, *Microelectronics Reliability*, 43 (2003) 1289–1293
- [7] A. Callegari, E. Cartier, M. Gribelyuk, H. Schmidt, T. Zabel, *Journal of Applied Physics*, 90 (2001) 6466-6475
- [8] E. Atanassova, A. Paskaleva, *Microelectronics Reliability*, 42 (2002) 157–173
- [9] P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral, S. Lebib, Y. Poissant, *Pure Applied Chemistry*, 74 (2002) 359–367
- [10] P. Rocas i Cabarrocas, S. Hamma, S. Sharma, G. Viera, E. Bertran, J. Costa, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227-230 (1998) 871-875
- [11] H. Águas, V. Silva, E. Fortunato, S. Lebib, P. Roca I Cabarrocas, I. Ferreira, L. Guimarães, R. Martins, *Japanese Journal of Applied Physics*, 42 (2003) 4935-4942
- [12] R. Collins, A. Ferlauto, G. Ferreira, C. Chen, J. Koh, R. Koval, Y. Lee, J. Pearce, C. Wronski, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 78 (2003) 143-180
- [13] J. Ahn, K. Jun, K. Lim, M. Konagai, *Applied Physics Letters*, 82 (2003) 1718-1720
- [14] L. Raniero, L. Pereira, S. Zhang, I. Ferreira, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338–340 (2004) 206–210
- [15] S. Vignoli, R. Butté, R. Meaudre, M. Meaudre, R. Brenier, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15 (2003) 7185–7200
- [16] S. Hasegawa, S. Yamamoto, Y. Kurata, *Applied Physics Letters*, 55 (1989) 142-144
- [17] P. Reinig, B. Selle, F. Frenske, W. Fuhs, V. Alex, M. Birkholz, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 20 (2002) 2004-2006
- [18] W. Bragg, "The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal", *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 17 (1912) 43–57
- [19] W. Sohn, J. Choi, K. Kim, J. Oh, S. Kim, J. Jang, *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 4326-4331
- [20] F. Quli, J. Singh, *Materials Science and Engineering B*, 67 (1999) 139–144
- [21] J. Jang, J. Y. Oh, S. K. Kim, Y. J. Choi, S. Y. Yoon, C. O. Kim, *Nature*, 395 (1998) 481-483
- [22] I. Levin, R. Leapman, M. Kovler, Y. Roizin, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 1548-1550
- [23] M. Yamanaka, J. Kudo, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 5044-5046

- [24] S. Dana, M. Anderle, G. Rubloff, A. Acovic, *Applied Physics Letters*, 63 (1993) 1387-1389
- [25] http://en.wikipedia.org/wiki/Rutherford_backscattering
- [26] http://omega.physics.uoi.gr/xrf/english/the_xrf_technique.htm
- [27] http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence
- [28] http://en.wikipedia.org/wiki/Auger_electron_spectroscopy
- [29] http://www.eaglabs.com/training/tutorials/aes_theory_tutorial
- [30] P. Petrik, M. Fried, T. Lohner, R. Berger, L. Biro, C. Schneider, J. Gyulai, H. Ryssel, *Thin Solid Films*, 313-314 (1998) 259-263
- [31] P. Petrik, T. Lohner, M. Fried, L. Biro, N. Khanh, J. Gyulai, W. Lehnert, C. Schneider, H. Ryssel, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 1734-1742
- [32] T. Kang, H. Lee, S. Park, J. Jang, *Journal of Applied Physics*, 92 (002) 2467-2470
- [33] L. Pereira, H. Águas, M. Beckers, Rui M. S. Martins, E. Fortunato, R. Martins, *MRS2006 Spring Meeting Proceedings*, 0910-A21-06
- [34] L. Pereira, H. Águas, M. Beckers, Rui M. S. Martins, E. Fortunato, R. Martins, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 1204-1208
- [35] G. Jellison Jr., M. Chisholm, S. Gorbatkin, *Applied Physics Letters*, 62 (1993) 3348-3350
- [36] G. K. Mor, L. K. Malhotra, D. Bhattacharyya, *Journal of Applied Physics*, 90 (2001) 1795-1800
- [37] C. Dimitriadis, P. Coxon, *Journal of Applied Physics*, 64 (1988) 1601-1604
- [38] M. Hirose, M. Taniguchi, Y. Osaka, *Journal of Applied Physics*, 50 (1979) 377-382
- [39] S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 2ª edição, 1981
- [40] R. Fowler, L. Nordheim, *Proceedings of the Royal Society of London*, 119 (1928) 173-181
- [41] H. Poole, *Philosophical Magazine*, 32 (1916) 112-129
- [42] J. Yeagan, H. Taylor, *Journal of Applied Physics*, 39 (1968) 5600-5604

4. Caracterização de filmes finos de silício policristalino

Este capítulo será dedicado à apresentação e discussão dos resultados respeitantes à caracterização dos filmes de silício policristalino produzidos utilizando diferentes técnicas como *LPCVD*, *SPC*, *MIC* e *MILC*.

4.1. Filmes produzidos por *LPCVD*

Apesar da deposição de silício policristalino por *LPCVD* ser prática corrente há mais de três décadas, este trabalho coincidiu com o arranque de um sistema existente na câmara limpa do CEMOP/UNINOVA. Assim sendo, decidiu-se utilizar a *LPCVD* como técnica base para a produção de silício, uma vez que permite tanto a deposição directa de filmes policristalinos, como a deposição de silício amorfo para posterior cristalização.

4.1.1. Deposição de filmes finos de silício policristalino por *LPCVD*

A deposição de filmes finos silício foi efectuada num forno *Tempress Ómega Júnior* existente na câmara limpa do CEMOP/UNINOVA, que possui um tubo dedicado para *LPCVD*. Sendo um sistema semi-industrial, importa referir apenas os seus principais elementos. O reactor de *LPCVD* é constituído, essencialmente, por um tubo de quartzo de montagem horizontal, embutido numa zona de aquecida por resistências eléctricas. A exaustão é efectuada através de uma bomba de vácuo rotatória *Leybold S/D 40*. Um computador interno controla o fluxo de gás, pressão de deposição e a temperatura e todo o sistema pneumático que comanda as válvulas nas linhas de gás e exaustão.

Devido às temperaturas empregues para deposição directa de filmes policristalinos, sempre acima dos 550°C, foram utilizados substratos de silício cristalino oxidados termicamente (100 nanómetros de óxido) e vidro *Corning 1737*, que tem o seu ponto de deformação acima de 650°C [1]. Antes de serem introduzidos no forno para a deposição de silício, os substratos de vidro foram lavados em acetona e álcool isopropílico, em ultra sons, durante 10 minutos e, posteriormente, lavados em água ultra-pura (condutividade inferior a 0,1 $\mu\text{S cm}^{-1}$).

Como foi já referido, durante a primeira fase tentou-se a optimização das condições de deposição. Assim, foram definidas como variáveis a temperatura, a pressão de deposição e o fluxo do gás precursor, neste caso silano (SiH_4), como indicado na Tabela 4.I.

Tabela 4.1 – Condições utilizadas na deposição de filmes intrínsecos de silício por LPCVD.

Temperatura (°C)	pressão (Pa)	fluxo de gás (sccm)
550-650	13,3- 53,3	30-75

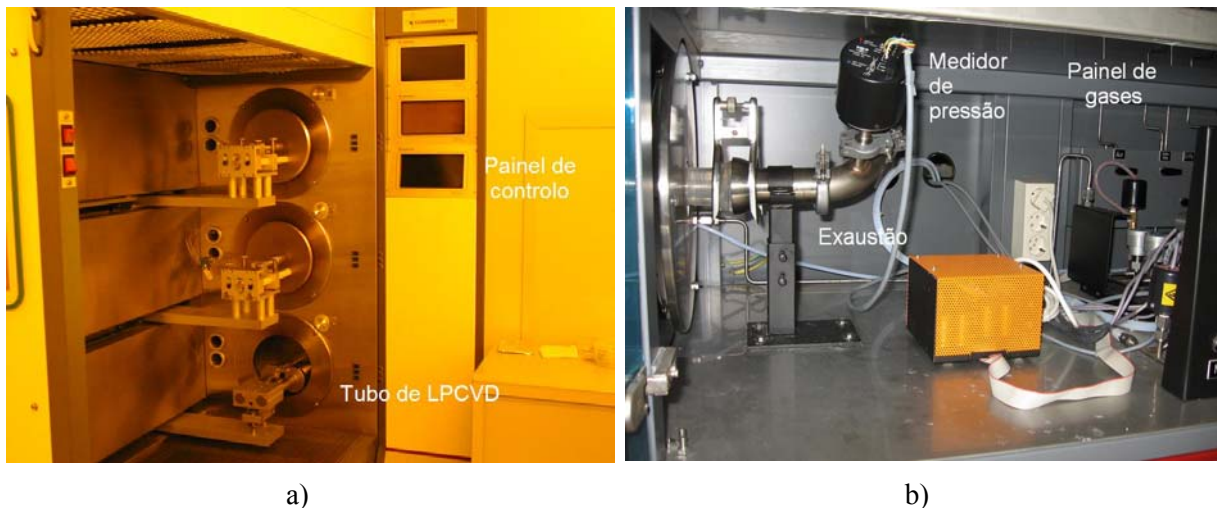


Figura 4.1 – Forno de difusão com tubo de LPCVD existente no CEMOP/UNINOVA: a) zona de carregamento e painel de controlo; b) linhas de gás e exaustão.

4.1.2. Efeito do substrato

Um dos objectivos deste trabalho passava pela utilização de substratos de vidro para a deposição de silício policristalino. De modo a verificar qual o efeito do substrato nas suas propriedades, foram depositados filmes de silício a 625°C, 40 Pa, utilizando um fluxo de silano de 30 sccm sobre silício cristalino oxidado e vidro *Corning 1737*.

4.1.2.1. Estrutura e morfologia

As diferenças verificadas a nível estrutural e morfológico não são significativas. As imagens de *SEM* na Figura 4.2 mostram que a rugosidade é ligeiramente superior na amostra depositada sobre óxido, com o tamanho de grão à superfície a apresentar uma distribuição mais uniforme. Contudo, o tamanho máximo não difere muito, não ultrapassando 100 nanómetros.

Os difractogramas de *XRD* sugerem, em ambos os casos, uma texturização segundo $\langle 110 \rangle$, não existindo praticamente alteração da intensidade relativa do pico de difracção associado aos planos (220) em função do substrato utilizado. Através de uma análise mais cuidada, verificou-se que a largura a meia altura é similar, prevendo-se que o tamanho de grão em profundidade o seja também.

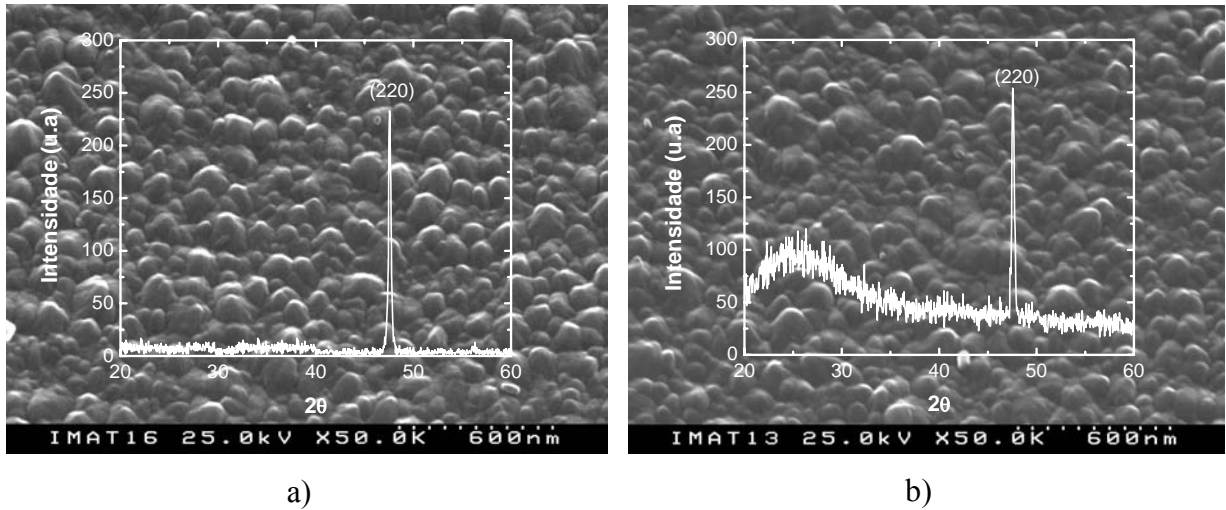


Figura 4.2 – Imagens de SEM e difractogramas de XRD para a amostra depositada sobre: a) óxido de silício e b) vidro Corning 1737.

A elipsometria espectroscópica foi utilizada para estudar a estrutura dos filmes de silício. A determinação do cariz policristalino ou amorfo, bem como a fracção amorfa existente ou a rugosidade superficial, podem ser estimadas utilizando esta técnica. Porém, a modelação da função dieléctrica do silício policristalino não é fácil. Devido à presença dos grãos (zonas ordenadas) e fronteiras de grão (zonas desordenadas e/ou porosas) este material pode ser considerado heterogéneo microscopicamente, apesar de homogéneo macroscopicamente, constituído por uma mistura de fases. A função dieléctrica de materiais homogéneos pode ser descrita por uma teoria de média efectiva, como um compósito, cuja função dieléctrica dependerá do seu valor para os constituintes individuais $\bar{\epsilon}_i$. Assim, a função dieléctrica efectiva ($\bar{\epsilon}_{eff}$) será dada tendo por base a fracções volúmicas (V_{fi}) das diferentes fases constituintes do silício policristalino, ou seja:

$$\frac{\bar{\epsilon} - \bar{\epsilon}_{eff}}{\bar{\epsilon} + y\bar{\epsilon}_{eff}} = \sum_{i=1}^n V_{fi} \frac{\bar{\epsilon}_i - \bar{\epsilon}_{eff}}{\bar{\epsilon}_i + y\bar{\epsilon}_{eff}} \quad (4.1)$$

A teoria de meio efectivo de Bruggemann (*BEMA - Bruggemann Effective-Medium Approximation*) é a mais utilizada para materiais semicondutores [2], sendo adequada para simular a função dieléctrica de filmes finos de silício [3]. É obtida com $y=2$ e $\bar{\epsilon}_{eff} = \bar{\epsilon}$, ou seja:

$$\sum_{i=1}^n V_{fi} \frac{\bar{\epsilon}_i - \bar{\epsilon}}{\bar{\epsilon}_i + 2\bar{\epsilon}} = 0 \quad (4.2)$$

De um modo geral, a função dieléctrica do silício policristalino costuma ser simulada usando três componentes no modelo *BEMA*. Inicialmente eram utilizadas a função dieléctrica

do silício cristalino, juntamente com a do silício amorfo e do vazio para simular a desordem e porosidade nas fronteiras de grão [4]. Contudo, Jellison mostrou que o ajuste dos dados experimentais não é o mais correcto quando se utiliza a função dieléctrica do silício cristalino para representar a fase cristalina [5]. Este facto foi atribuído ao tamanho finito dos grãos, que produz um alargamento nos pontos críticos da função dieléctrica. Melhores resultados são obtidos usando como referência a função dieléctrica de silício policristalino com grão pequeno (nanómetros) ou grande (micrómetros), permitindo determinar qualitativamente a dimensão dos grãos [5-7].

O modelo utilizado na caracterização de silício policristalino depositado directamente por *LPCVD* baseia-se, normalmente, em 5 camadas, onde as duas primeiras representam o substrato utilizado (Figura 4.3).

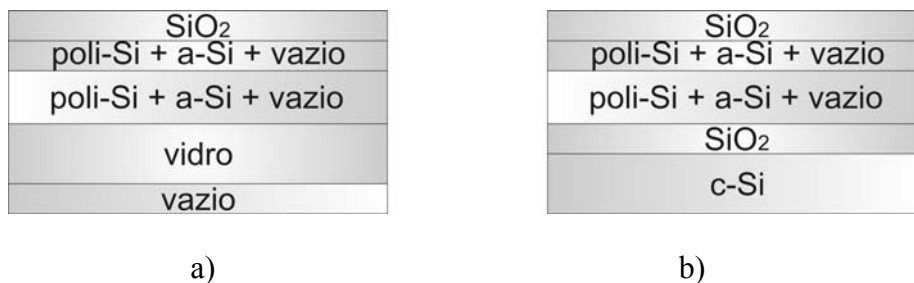


Figura 4.3 – Esquema dos modelos usados para modelação dos resultados de elipsometria: a) no caso do substrato de óxido de silício e b) no caso do substrato de vidro.

Quando se utiliza vidro, e devido à sua transparência em grande parte da gama de energia medida, a primeira camada é uma referência de vazio, de modo a simular a interface posterior. A segunda camada é uma referência para o vidro, de modo a descrever a função dieléctrica do substrato propriamente dito. No caso de o substrato ser silício cristalino oxidado, são usadas as referências do silício e do óxido. A terceira camada simulará o comportamento óptico em volume do filme de silício policristalino, através do modelo *BEMA*, e a quarta a rugosidade superficial usando também um modelo *BEMA*. Por vezes, torna-se necessário a utilização de uma última camada, devido à formação de óxido nativo na superfície dos filmes.

A Figura 4.4 mostra a comparação dos resultados de elipsometria para as amostras depositadas sobre vidro e óxido de silício. A explicação para o ajuste ser feito em I_S e I_C , foi já dada durante a descrição da técnica. É perceptível que também na função dieléctrica não existem diferenças significativas quando se utilizam estes dois substratos. Isso mesmo é confirmado pelos parâmetros obtidos da modelação dos dados experimentais apresentados na Tabela 4.II no que respeita a espessuras e percentagens constituintes de cada camada.

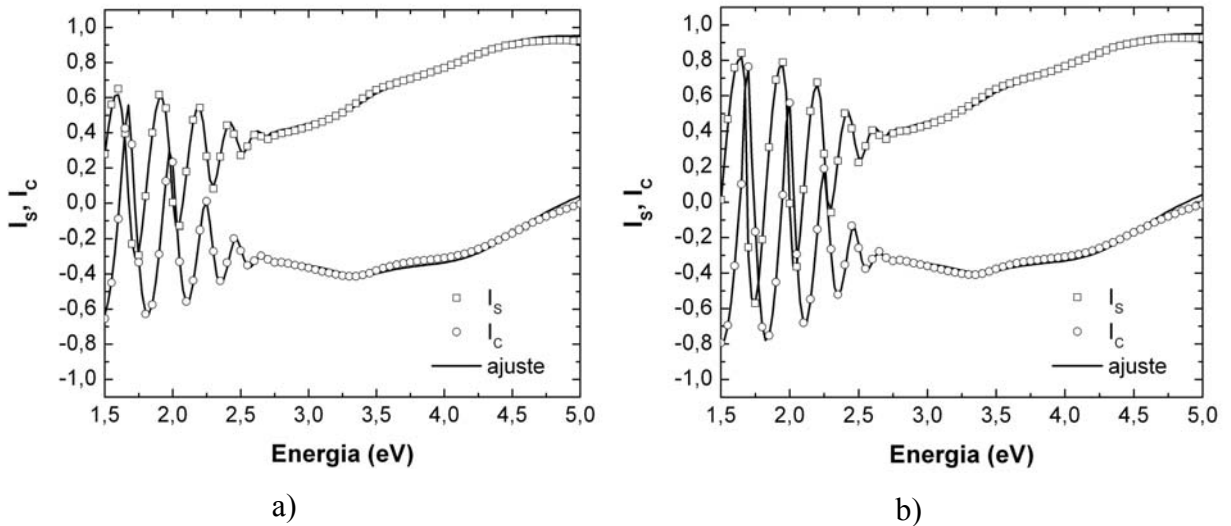


Figura 4.4 – Resultados experimentais de elipsometria (símbolos) e ajuste teórico (linha): a) substrato de silício oxidado; b) substrato de vidro.

Tabela 4.II – Parâmetros obtidos através da modelação dos resultados experimentais de elipsometria para filmes depositados sobre óxido de silício e vidro.

Substrato	espessura (nm)	% cristalina	% amorfa	% vazio	rugosidade (nm)	óx. nativo (nm)	χ^2
óxido	393	99	0,93	0	18,7	8,72	1,16
vidro	388	99	0,83	0	20,9	7,31	0,84

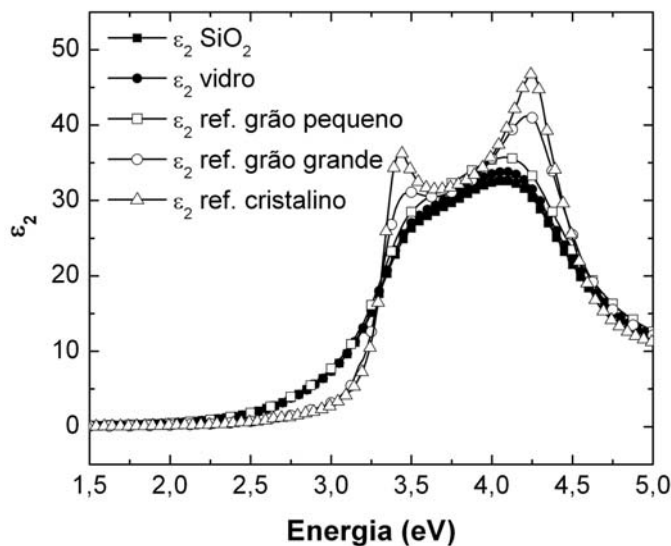


Figura 4.5 – Função dielétrica (parte imaginária) obtida por modelação dos dados de elipsometria. Na figura são também apresentadas as referências para silício cristalino e silício policristalino de grão grande e pequeno.

É apresentada na Figura 4.5 a parte imaginária da função dieléctrica (ϵ_2) para a camada representativa do volume dos filmes, determinada a partir da modelação. Como termo de comparação, mostra-se também a parte imaginária da função dieléctrica de referências de silício policristalino de grão pequeno, frequentemente chamado de nano ou microcristalino, de grão de maior dimensão e de silício cristalino. A função dieléctrica dos filmes analisados aproxima-se da referência de silício policristalino de grão pequeno. Na realidade, na modelação dos dados experimentais foi esta a referência utilizada, uma vez que garantiu os melhores resultados nos ajustes efectuados.

4.1.2.2. Condutividade eléctrica

Em termos de condutividade eléctrica (Figura 4.6), verifica-se que o filme produzido usando vidro como substrato apresenta uma energia de activação para a condução superior. O comportamento sobre óxido de silício é um pouco anormal, com energia de activação baixa e condutividade mais elevada, o que não condiz com o facto de os filmes depositados em ambos os substratos aparentarem estruturas semelhantes. Este comportamento poderá ser consequência de um mau isolamento do óxido crescido termicamente por via húmida.

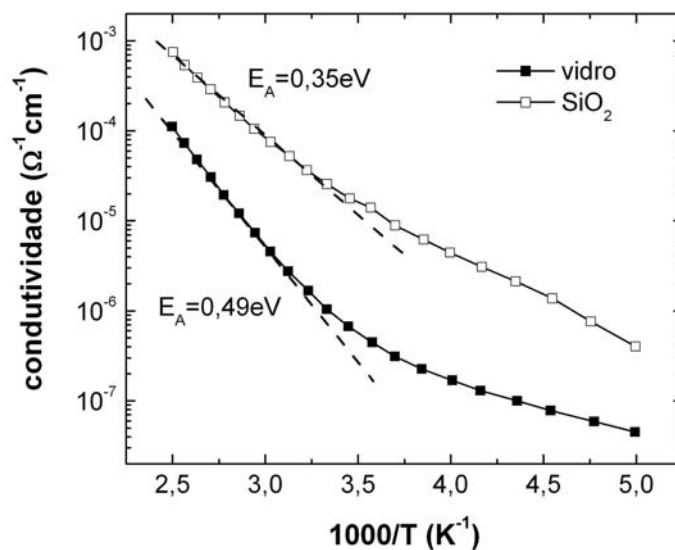


Figura 4.6 – Condutividade em função do inverso da temperatura para filmes de silício policristalino depositados sobre vidro e óxido de silício.

No filme depositado sobre vidro, são bem visíveis dois regimes de condução: o de alta temperatura, associado à condução por estados extensos, e o de mais baixa temperatura, associado à condução por salto nas caudas das bandas. Este último regime surge devido aos defeitos existentes nas fronteiras de grão, que induzem o aparecimento de estados de cauda nos limiares das bandas de energia [8]. A energia de activação para a condução por estados

extensos na amostra depositada sobre vidro apresenta um valor de 0,49 eV, ligeiramente inferior a metade do hiato energético do silício policristalino.

4.1.3. Efeito da temperatura de deposição

A influência da temperatura de deposição foi estudada em filmes depositados entre 550°C e 650°C, a uma pressão 40 Pa e fluxo de 30 sccm de SiH₄, apresentando-se apenas os resultados das amostras depositadas sobre vidro. O verificado na secção anterior, associado ao facto de o interesse recair na utilização de substratos de menor custo, fizeram com que o vidro *Corning 1737*, isento de iões alcalinos, fosse o substrato preferencialmente utilizado.

A razão de deposição varia exponencialmente na gama de temperatura estudada (Figura 4.7), concluindo-se que o processo decorre no regime controlado por superfície. Neste regime a temperatura é exactamente o parâmetro determinante na deposição por *LPCVD* [31]. A energia de activação determinada para a razão de crescimento é de 0,93 eV. Na figura está também representada a taxa de cristalização do silício amorfo determinada por Zellama, que apresenta uma energia de activação de 2,4 eV [9].

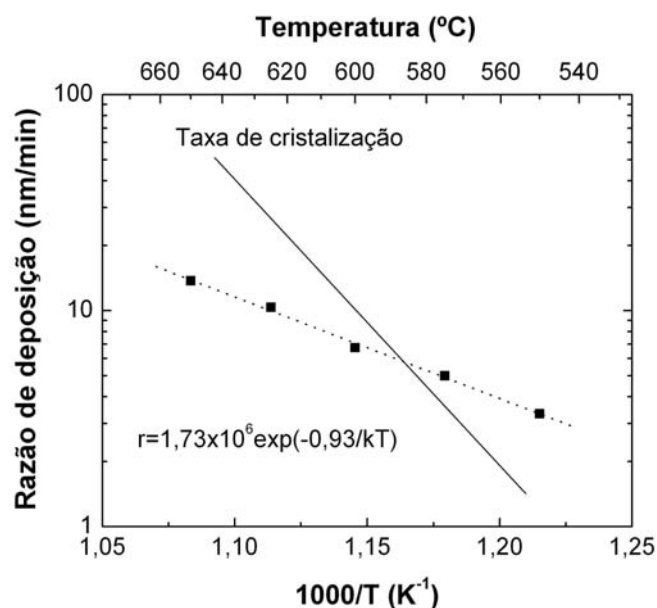


Figura 4.7 – Razão de deposição em função da temperatura. É representada na linha a cheio a taxa de cristalização para o silício amorfo determinada por Zellama [9].

4.1.3.1. Estrutura e morfologia

A alteração na temperatura de 575°C para 650°C origina uma transição estrutural. Os difractogramas de *XRD* (Figura 4.8) mostram que os filmes depositados acima de 625 °C são claramente policristalinos, apresentando uma orientação preferencial segundo <110> até aos 650°C. Nota-se, contudo, que a esta temperatura é já detectável a presença de um pequeno pico associado aos planos (111).

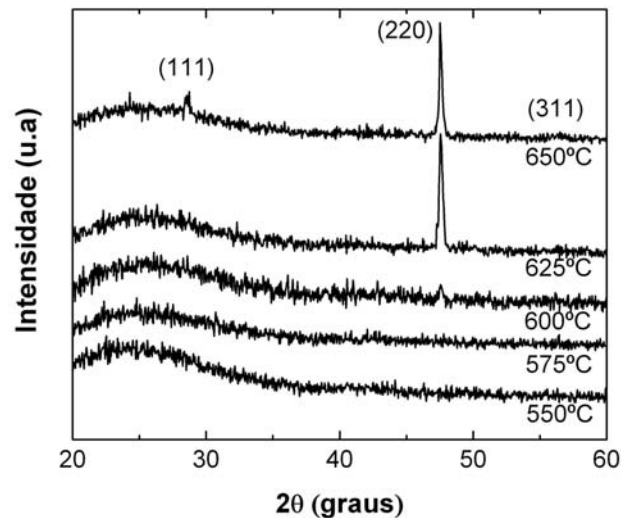


Figura 4.8 – Difractogramas de XRD para filmes depositados por LPCVD a diferentes temperaturas.

As imagens de SEM na Figura 4.9, confirmam a alteração estrutural verificada nos difractogramas de XRD. Para 625°C os filmes são claramente policristalinos, com o tamanho de grão à superfície a ser função directa da temperatura, podendo atingir uma dimensão superior a 300 nanómetros para 650°C.

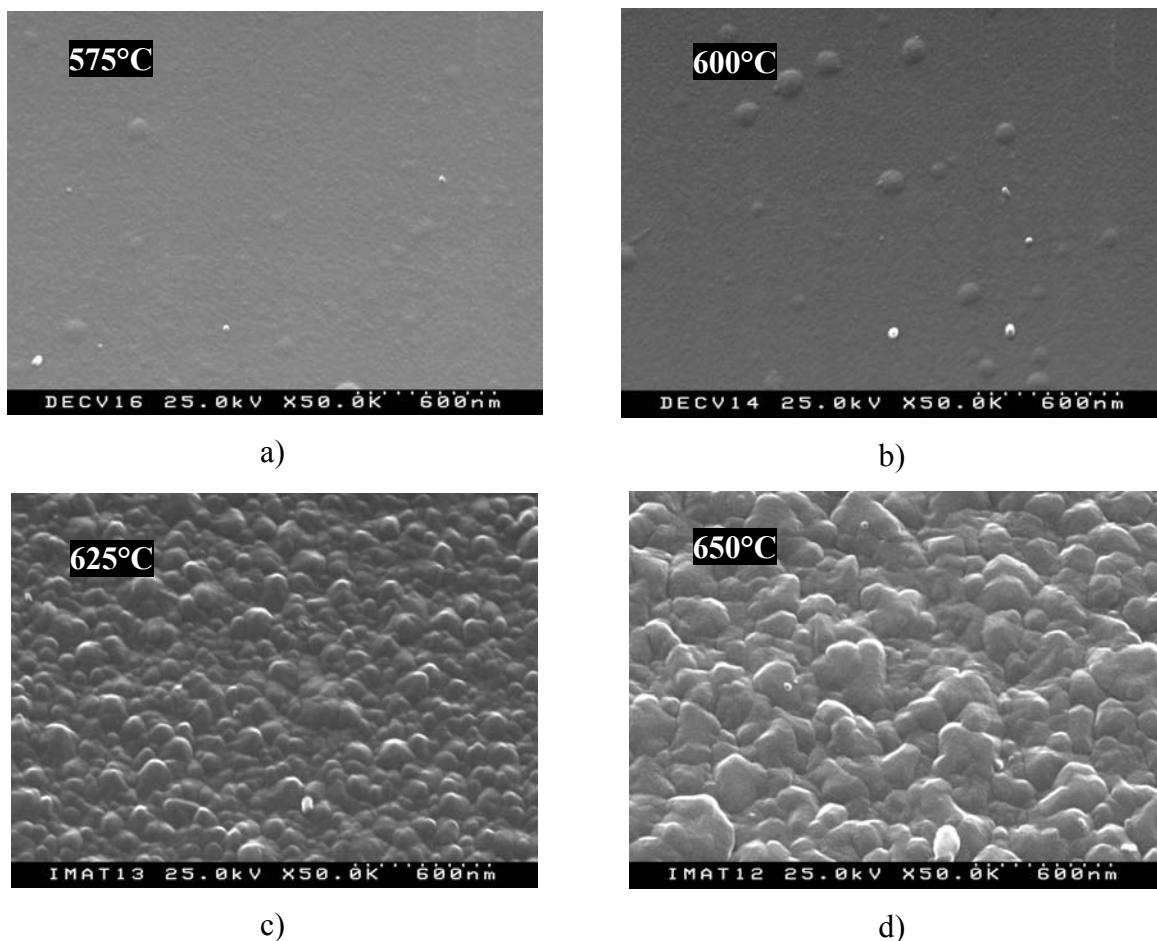


Figura 4.9 – Imagens de SEM para amostras depositadas por LPCVD a diferentes temperaturas:

a) 575°C; b) 600°C; c) 625°C; d) 650°C.

Uma vez que o ponto de deformação do vidro *Corning 1737* é pouco superior a 650°C , esta foi a temperatura máxima utilizada com estes substratos. Porém, de modo a verificar a evolução da estrutura a uma temperatura ligeiramente mais elevada, foi efectuado um depósito a 675°C em silício oxidado. Verifica-se que a morfologia é bastante distinta, com a dimensão superficial dos grãos a superar, de um modo geral, os 300 nanómetros. Além disso, desaparece a orientação preferencial.

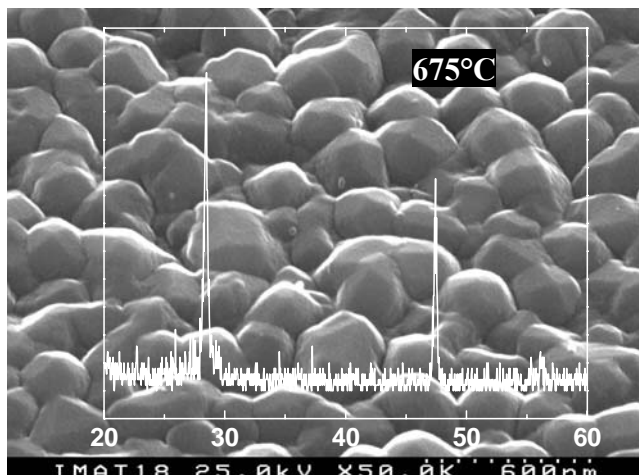


Figura 4.10 – Imagem de SEM e difractograma da amostra depositada a 675°C sobre silício oxidado.

A variação estrutural observada está relacionada com a razão de deposição, ou seja, a decomposição das espécies gasosas e sua capacidade de se difundirem na superfície de crescimento de modo a formarem agregados de átomos ordenados. Para a gama de temperatura utilizada, a deposição é controlada por reacções de superfície. Assim sendo, existe um excesso de espécies reactivas nessa região, o que faz com que sejam adsorvidas em todos os locais, energeticamente estáveis ou não [10]. Isto aumenta a nucleação, originando grãos de pequenas dimensões e a existência de regiões amorfas remanescentes. À medida que a temperatura decresce, a fracção cristalina diminui, podendo formar-se filmes finos totalmente amorfos. Por outro lado, para temperaturas mais elevadas, normalmente acima dos 650°C , a taxa de reacção de superfície é muito elevada, comparativamente à transferência de espécies entre o gás e o substrato [11] que passa a controlar a deposição. Nestas condições, a densidade de locais de reacção na superfície é superior ao número de espécies reactivas, reduzindo a nucleação, possibilitando a formação de grãos de maiores dimensões, evitando-se também o crescimento segundo uma orientação preferencial. A texturização segundo $\langle 110 \rangle$ está associada a uma nucleação elevada [12], que acontece no regime controlado por reacções de superfície [10].

A modelação dos resultados de elipsometria conduziu aos valores apresentados na Tabela 4.III, sendo confirmada a estrutura amorfa abaixo de 600°C . Para esta temperatura, o

melhor ajuste incorpora uma fracção cristalina de 41% (referencia de grão pequeno), indicando que neste ponto acontece a transição estrutural, coincidente com a aproximação da razão de deposição e taxa de cristalização. Acima dos 625°C a fracção cristalina é elevada, confirmando a formação de filmes policristalinos. De notar que para 650°C a fracção cristalina é inferior à apresentada pelos filmes depositados a 625°C. Isto deve-se à alteração da referência utilizada. Na modelação do filme produzido a uma temperatura mais elevada, foi usada a referência de grão de grande dimensão, visto conduzir a um melhor ajuste teórico. A fracção amorfa será necessariamente superior de modo a ajustar a amplitude e alargamento dos pontos críticos na função dieléctrica.

Tabela 4.III – Resultados obtidos para os parâmetros utilizados na modelação dos resultados experimentais de elipsometria para filmes depositados por LPCVD a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	espessura (nm)	% cristalina	% amorfa	% vazio	rugosidade (nm)	óx. nativo (nm)	χ^2
550	146		100		4,23 ^C	4,23	0,18
575	298		100		3,84 ^C	3,84	1,15
600	399	41	59		5,12 ^C	5,12	0,69
625	388	99	0,83		20,9	7,31	0,84
650	530	85	11	3,4	22,9	5,27	1,85

Nas amostras policristalinas, o aumento da temperatura conduz, claramente, a um aumento da rugosidade, como observado por *SEM* e sugerido também por elipsometria. Para as amostras depositadas a temperaturas inferiores a 600°C, o melhor ajuste foi conseguido eliminando a camada de rugosidade, usando apenas uma referência de óxido de silício na última camada. Isto significa que a rugosidade superficial é baixa, em linha com a estrutura amorfa observada. Assume-se como rugosidade, neste caso, a espessura da camada superficial de óxido.

O aumento do tamanho de grão e da rugosidade poderia ser atribuído também à maior espessura dos filmes depositados a temperaturas mais altas. Contudo, pensa-se que a diferença existente nos filmes policristalinos (625 e 650°C) não pode depender essencialmente deste facto, pois a variação no tamanho de grão é muito significativa relativamente ao aumento de espessura. Além disso, em trabalhos já publicados, verificou-se que, nesta gama de espessuras, a variação no tamanho de grão originado pela diferença de espessura não supera os 20% [11]. As imagens de *SEM* sugerem uma variação no tamanho de grão mais acentuada.

^C Pelo facto de a estrutura ser amorfa, não foi utilizada a camada que simula a rugosidade superficial, sendo assumida como rugosidade a espessura da camada de óxido nativo.

A parte imaginária da função dieléctrica obtida por modelação está representada na Figura 4.11. É visível um aumento no seu valor máximo quando a temperatura de deposição sobe de 550 para 575°C, sugerindo que a densidade do filme é superior. Também o pico é menos alargado, indicando a presença de uma estrutura menos desordenada [13,14]. Para 600°C temos um máximo no valor a função dieléctrica, associada ao deslocamento do pico no sentido de energias mais elevadas, indicando a melhoria a nível estrutural. Para energias mais baixas o valor ε_2 é menor, resultado da existência de uma pequena fracção cristalina [15].

Para filmes depositados a 625°C são visíveis os pontos críticos E_1 e E_2 , ficando mais definidos para 650°C, com o aumento do tamanho de grão e ordem estrutural. A diminuição do valor de ε_2 para energias mais baixas é mais acentuada, consequência da redução da fracção amorfa nos filmes depositados [16]. A zona de menor energia é a mais sensível à desordem estrutural, que pode ser explicada por uma redução da distância entre as caudas das bandas de condução e valência, aumentando a probabilidade de transições ópticas [17].

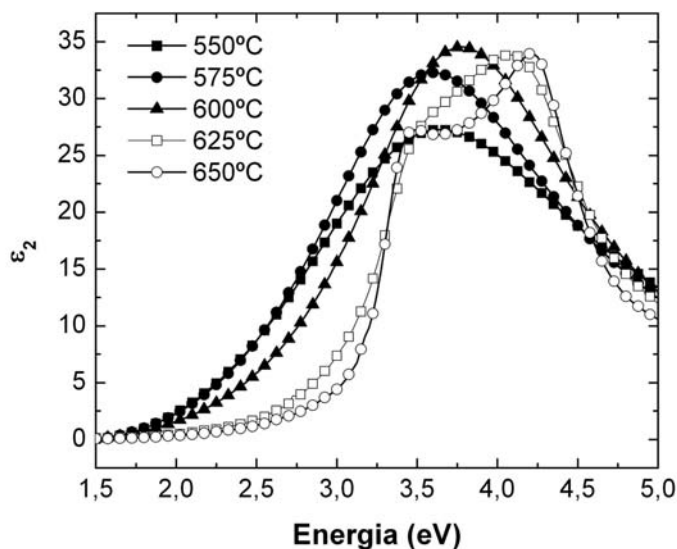


Figura 4.11 – Função dieléctrica dos filmes de silício policristalino depositados por LPCVD a diferentes temperaturas, obtidas por modelação dos resultados experimentais de elipsometria.

4.1.3.2. Condutividade eléctrica

A Figura 4.12 mostra a condutividade em função do inverso da temperatura para os filmes depositados a diferentes temperaturas. Nas amostras policristalinas existem dois regimes bem definidos: para temperaturas de medida acima de 300 K a condutividade é fortemente activada, devido à condução por estados extensos, enquanto para temperaturas inferiores existe um regime associado à condução por salto nos estados localizados. A extensão deste último é maior à medida que a temperatura de deposição diminui, dominando

no caso dos filmes amorfos. Ao primeiro regime está associada uma energia de activação (E_A) de 0,54 e 0,49 eV para as amostras depositadas a 650°C e 625°C, respectivamente. O primeiro valor aproxima-se de metade do hiato do silício policristalino (cerca de 1,2 eV), sugerindo melhor qualidade cristalina. O valor mais baixo sugere a presença de defeitos, resultado de uma estrutura com grãos de reduzida dimensão e elevada densidade de fronteiras de grão, juntamente com a presença de uma pequena fracção amorfa, responsáveis pelo aparecimento de estados de cauda.

No que respeita às amostras essencialmente amorfas a energia activação térmica é muito menor, uma vez que domina o regime de condução por estados localizados. Apenas a amostra depositada a 600°C apresenta uma activação mais acentuada no limiar superior da gama de temperatura utilizada, resultado da fracção cristalina existente.

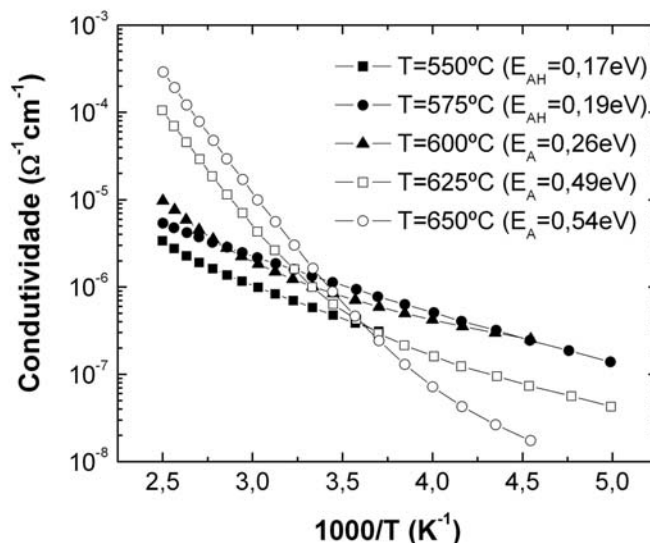


Figura 4.12 – Condutividade em função do inverso da temperatura e energia de activação para diferentes temperaturas de deposição.

4.1.4. Influência da pressão de deposição

A influência da pressão de deposição foi estudada para valores compreendidos entre 13,3 e 53,3 Pa (100 e 400 mtorr), a uma temperatura de 600°C e 650°C. Como mostra a Figura 4.13, a 600°C, a razão de deposição aumenta linearmente nesta gama de pressão, enquanto a 650°C, mantém-se praticamente constante. É de esperar que o seu valor sature com o aumento da pressão, sendo o ponto de saturação inversamente proporcional à temperatura de deposição [12].

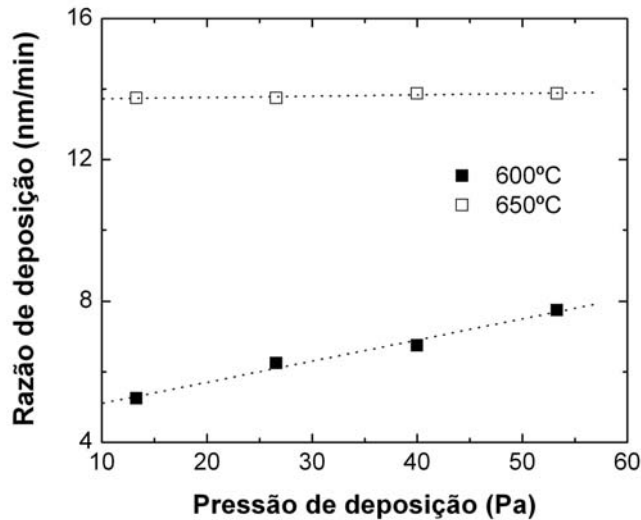


Figura 4.13 – Razão de deposição em função da pressão a 600°C e 650°C.

4.1.4.1. Estrutura e morfologia

Como verificado na secção anterior, os resultados de elipsometria sugeriram a presença de uma pequena fracção cristalina nos filmes de silício produzidos a 600°C e 40 Pa. Contudo, quando a pressão de deposição diminui ocorre a formação de uma estrutura policristalina, como mostram os resultados de *XRD* (Figura 4.14). Para a amostra depositada a 13,3 Pa o difractograma foi obtido usando silício cristalino oxidado como substrato.

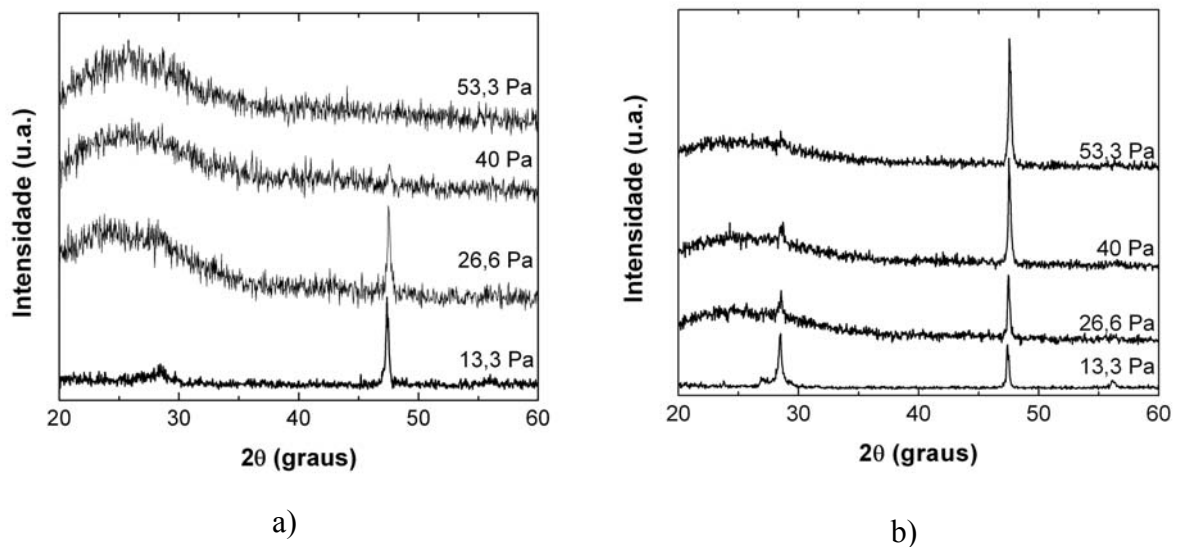


Figura 4.14 – Difractogramas para amostras depositadas por LPCVD a diferentes pressões a uma temperatura de: a) 600°C e b) 650°C.

Nas imagens de *SEM* apresentadas na Figura 4.15 é bem visível a diferença de morfologia entre filmes finos depositados a uma pressão de 40 Pa e 26,6 Pa, à mesma temperatura (600°C).

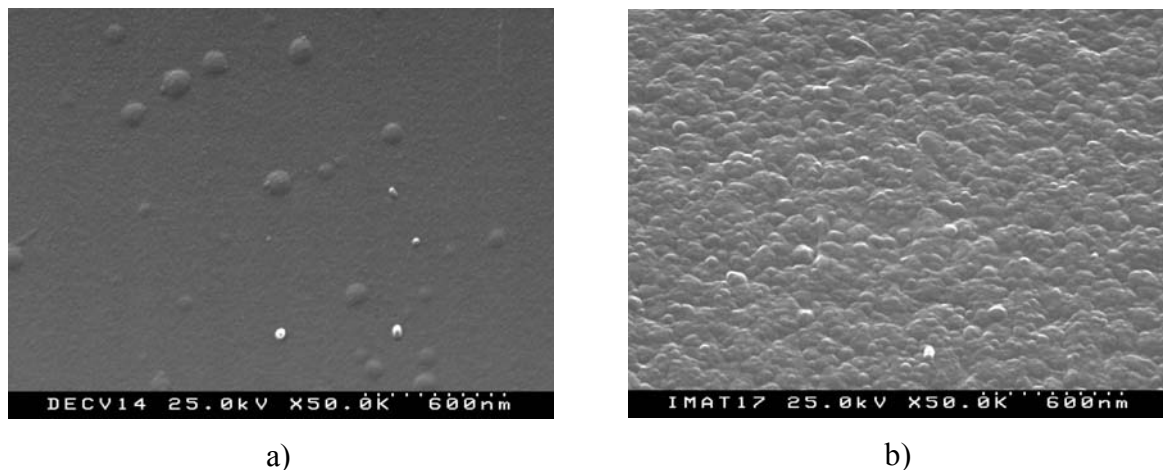


Figura 4.15 – Imagens de SEM para uma amostra depositada por LPCVD a 600°C e uma pressão de:
a) 40 Pa e b) 26,6 Pa.

À semelhança do que acontece quando se varia a temperatura, o regime de deposição é alterado com a pressão, que pode ser controlado pela transferência de espécies entre o gás e a superfície a pressões mais baixas [10]. A razão de crescimento diminui, podendo ocorrer a formação de estruturas ordenadas de modo a minimizar a energia do sistema, resultando na presença de fracções cristalinas. Para temperaturas mais elevadas, a razão de deposição não varia significativamente com a pressão, assim como a cristalinidade dos filmes produzidos. Porém, a aproximação ao regime controlado pela transferência de espécies, origina uma mudança na orientação preferencial dos filmes depositados de $\langle 110 \rangle$ para $\langle 111 \rangle$.

Os resultados de elipsometria (Tabela 4.IV) reflectem a transição estrutural que acontece a 600°C. Para pressões de deposição mais baixas, os filmes são policristalinos com fracções cristalinas que superam 80%. Contudo, o melhor ajuste foi conseguido utilizando uma referência para grão pequeno, o que é expectável devido a temperatura usada. O aumento da pressão faz diminuir a fracção cristalina, conduzindo a filmes totalmente amorfos a 53,3 Pa (400 mtorr). Como foi também observado nas imagens de SEM, a rugosidade é mais elevada para os filmes com maior cristalinidade, como esperado.

No que diz respeito aos filmes depositados a 650°C, não existe grande variação na fracção cristalina apresentada pelas amostras depositadas a diferentes pressões. Neste caso, e à semelhança do que tinha sido já feito para o estudo da temperatura de deposição, foi utilizada uma referência de silício policristalino de grão grande para todas as amostras. Um facto que merece realce é o aumento do valor da rugosidade com a diminuição da pressão. Isto está associado ao um aumento do tamanho de grão (deduzido pela redução da largura a meia altura dos picos de difracção), visto a espessura das amostras ser idêntica. Uma tendência geral, observada já para as amostras depositadas a diferentes temperaturas, é o

aumento do χ^2 com o tamanho de grão, que se deve à maior dificuldade em efectuar o ajuste devido à rugosidade [7].

Tabela 4.IV – Resultados obtidos para os parâmetros utilizados na modelação dos resultados experimentais de elipsometria para filmes depositados por LPCVD a diferentes pressões.

Temperatura (°C)	Pressão (Pa)	espessura (nm)	% cristalina	% amorfa	% vazio	rugosidade (nm)	óx. nativo (nm)	χ^2
600	13,3	279	99	0,57	0,14	24,9	9,54	1,19
	26,6	354	84	9,7	5,8	12,6	11,5	0,99
	40	399	41	59		5,12	5,12	0,69
	53,3	460		100		5,34	5,34	0,68
650	13,3	516	75	17	7,8	32,9	2,82	9,99
	26,6	513	81	15	4,0	29,9	4,86	3,75
	40	530	85	11	3,4	22,9	5,27	1,85
	53,3	537	84	13	3,1	15,6	6,68	2,27

Na Figura 4.16 é apresentada a parte imaginária da função dieléctrica para filmes finos depositados a diferentes pressões, obtida da modelação dos resultados de elipsometria. É visível o efeito do aumento da cristalinidade com a diminuição da pressão de deposição a 600°C, com o aparecimento dos pontos críticos associados às transições directas no silício policristalino. Para as amostras depositadas a 650°C não se verificam grandes diferenças na função dieléctrica, com melhor definição dos pontos críticos, devido ao aumento do tamanho de grão.

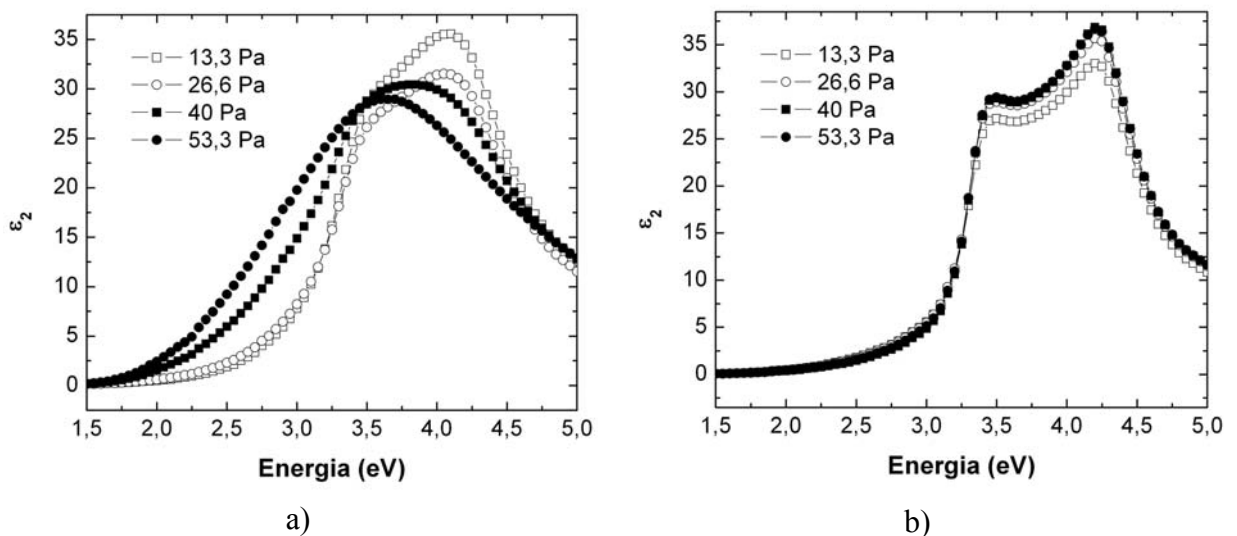


Figura 4.16 – Parte imaginária da função dieléctrica para filmes de silício policristalino depositado por LPCVD a diferentes pressões a: a) 600°C e b) 650°C.

4.1.4.2. Condutividade eléctrica

Como mostra a Figura 4.17, as amostras policristalinas depositadas a 600°C apresentam o regime de condução por estados extensos para temperaturas de medida mais elevadas. Na pressão de deposição onde acontece a transição estrutural, é ainda visível a presença desse regime associado à fracção cristalina existente. Para a amostra totalmente amorfa, a activação térmica é baixa, típica de uma condução por salto nas caudas das bandas.

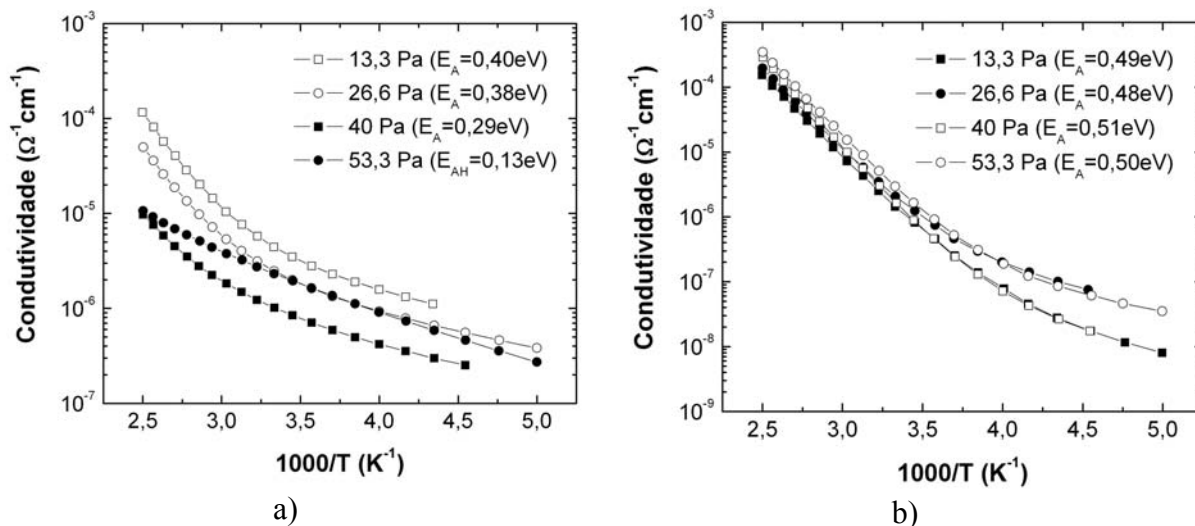


Figura 4.17 – Condutividade em função da temperatura para filmes depositados por LPCVD a diferentes pressões a: a) 600°C e b) 650°C.

No caso dos filmes depositados a 650°C, a activação térmica é sempre elevada, característica do silício policristalino intrínseco, não se observando nenhuma tendência de variação, em linha com a reduzida diferença na fracção cristalina determinada por elipsometria. Os valores da energia de activação são também maiores que os calculados para os filmes policristalinos depositados a 600°C, consequência da superior qualidade cristalina.

4.1.5. Influência do fluxo de SiH₄

À semelhança do que foi feito para a pressão de deposição, também a influência do fluxo de silano foi estudada a duas temperaturas: na temperatura máxima utilizada (650°C) e na temperatura em que ocorre a transição estrutural (600°C). Para isso foram utilizados fluxos de 30, 45, 60 e 75 sccm, a uma pressão de 40 Pa.

A razão de deposição aumenta com o fluxo de silano para ambas as temperaturas (Figura 4.18). Porém, a variação mais significativa ocorre a 650°C, uma vez que o processo se encontra na transição para o regime controlado por transferência de massa (ou difusão), onde o fluxo de gás influencia fortemente a razão de deposição.

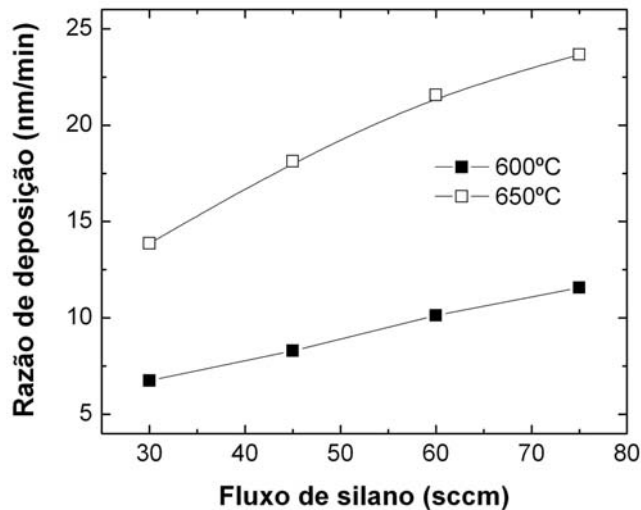


Figura 4.18 – Razão de deposição em função do fluxo de silano a 600 e 650°C.

4.1.5.1. Estrutura e morfologia

A nível estrutural, os difractogramas de *XRD* apresentados na Figura 4.19 mostram uma pequena influência do fluxo de SiH_4 nos filmes depositados a 600°C. O pequeno pico existente quando se utilizam 30 sccm, associado aos planos (220), fica imperceptível para 60 sccm, sugerindo uma diminuição da cristalinidade, consequência do aumento da razão de deposição. Para os filmes produzidos a 650°C, mesmo com o aumento da razão de deposição, a estrutura mantém-se claramente policristalina, não existindo também nenhuma modificação na orientação preferencial.

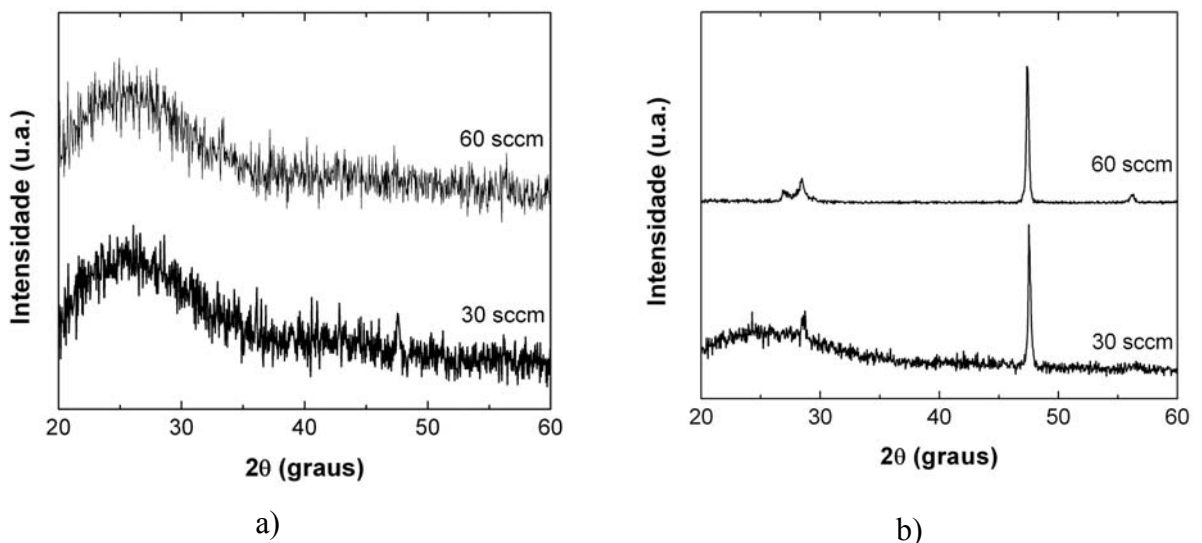


Figura 4.19 – Diffractogramas para amostras depositadas com 30 e 60 sccm de silano a uma temperatura de: a) 600°C e b) a 650°C. O diffractograma da amostra produzida com 60 sccm a 650°C foi obtido sobre óxido de silício.

A elipsometria revelou-se uma técnica útil para distinguir algumas diferenças na estrutura dos filmes depositados com diferentes fluxos de silano. Dos resultados da modelação (Tabela 4.V), salienta-se a redução da fracção cristalina à medida que o fluxo de gás aumenta, para uma temperatura de 600°C, consequência do aumento da razão de deposição, como foi já observado para a variação da pressão e temperatura de processo. Verifica-se que a fracção cristalina decresce de cerca de 40%, quando se utilizam 30 sccm de silano, para um valor residual de pouco mais de 1%, para um fluxo de 75 sccm. A função dieléctrica (Figura 4.20 a) aumenta na região de baixa energia e acontece o deslocamento do pico no sentido de menores energias, associado ao incremento da desordem estrutural.

Tabela 4.V - Resultados obtidos para os parâmetros utilizados na modelação dos resultados experimentais de elipsometria para filmes depositados por LPCVD usando diferentes fluxos de SiH₄.

Temperatura (°C)	Pressão (Pa)	espessura (nm)	% cristalina	% amorfa	% vazio	rugosidade (nm)	óx. nativo (nm)	χ^2
600	30	399	41	59		5,12	5,12	0,69
	45	409	11	89		7,87	7,87	1,91
	60	399	4,9	95		5,03	5,03	1,27
	75	400	1,2	98		5,52	5,52	0,88
650	30	530	85	11	3,4	22,9	5,27	1,85
	45	704	83	14	2,8	19,5	3,90	3,75
	60	732	81	15	3,3	19,2	4,70	3,93
	75	682	77	18	4,6	22,9	4,87	6,73

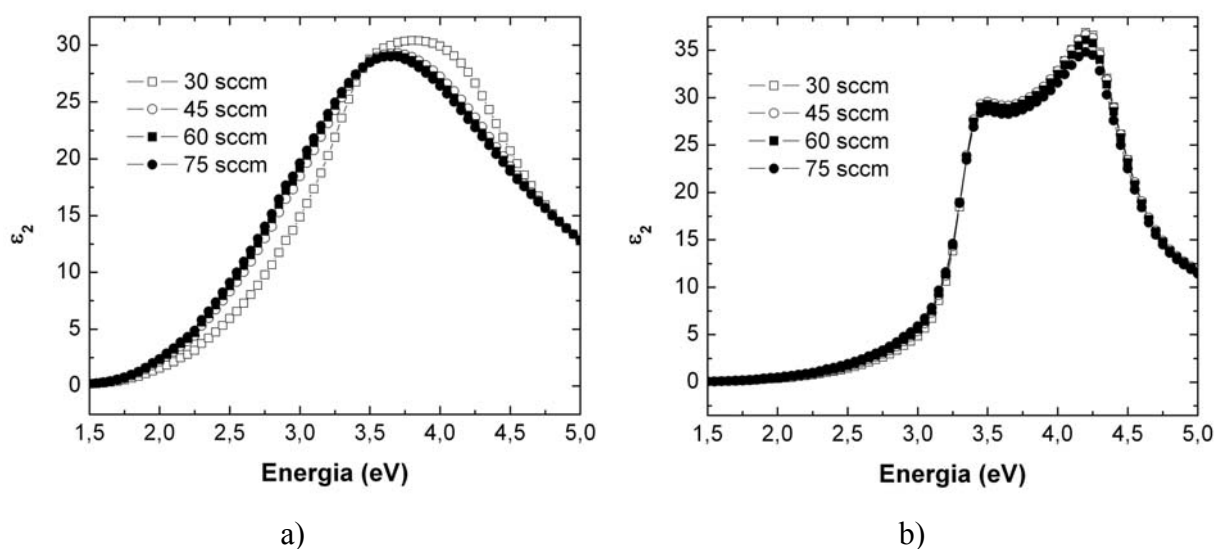


Figura 4.20 – Parte imaginária da função dieléctrica para filmes de silício policristalino depositados por LPCVD usando diferentes fluxos de silano a: a) 600°C e b) 650°C.

Semelhante tendência de decréscimo da fracção cristalina com o fluxo de silano parece acontecer para as amostras depositadas a 650°C, diminuindo de cerca de 85% para um valor a rondar 77%. Como resultado desta pequena diferença, não são detectáveis diferenças significativas na função dieléctrica apresentada na Figura 4.20 b).

4.1.5.2. Condutividade eléctrica

No que diz respeito à condutividade eléctrica em amostras depositadas a 600°C, a activação térmica para a condução por estados extensos é menor à medida que o fluxo de silano aumenta (Figura 4.21). Tal está relacionado com a redução da fracção cristalina. O mesmo acontece, de forma menos evidente, para os filmes depositados a 650°C.

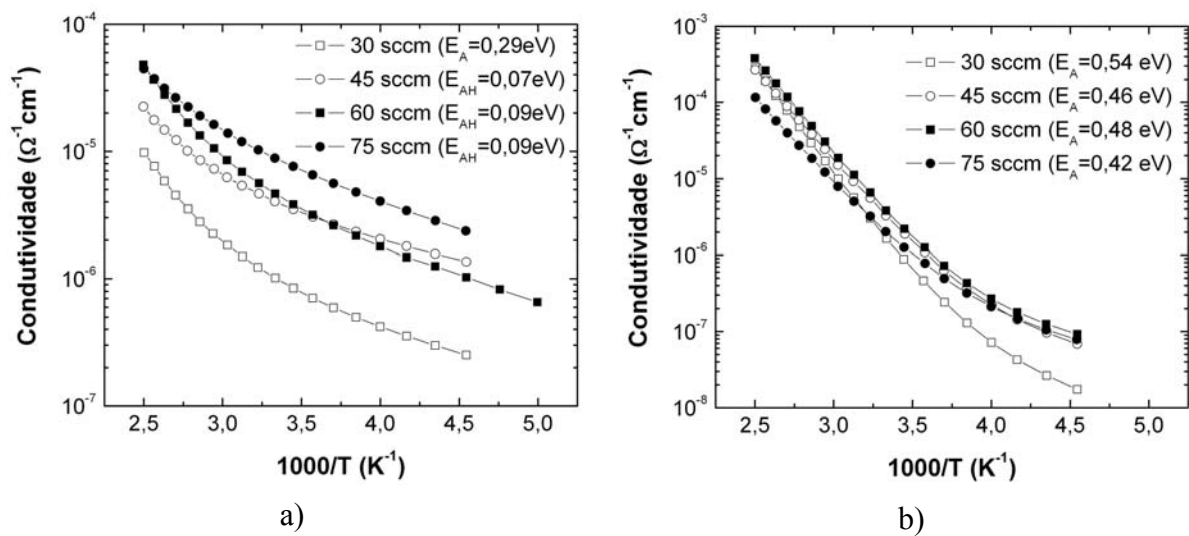


Figura 4.21 – Dependência da condutividade com o inverso da temperatura em função do fluxo de silano para amostras depositadas por LPCVD a: a) 600°C e b) 650°C.

4.2. Filmes produzidos por SPC

Na secção anterior estudaram-se as propriedades de filmes de silício policristalino depositados directamente por LPCVD, em diferentes condições. Todo o resto do capítulo será dedicado ao estudo das propriedades de filmes obtidos por cristalização, a partir da fase amorfa. Será, em primeiro lugar, abordada a cristalização em fase sólida (SPC) sem o recurso a metal como catalisador, ou seja, a forma mais convencional deste processo. A utilização de metal será abordada nas secções 4.3. e 4.4.

4.2.1. Produção de filmes de silício policristalino por SPC

De modo a obterem-se filmes precursores totalmente amorfos, ponto importante para o processo de cristalização, utilizou-se uma temperatura de 550°C, uma pressão de 40 Pa e um fluxo de silano de 30 sccm. A escolha desta temperatura é justificada pelo facto de ter sido

verificado que filmes amorfos depositados por *LPCVD* a 550°C possibilitam uma maximização do tamanho de grão após cristalização [18-20]. No silício amorfo existe ordem a curta distância nas ligações tetraédricas, podendo a sua extensão depender das condições de deposição. Temperaturas de deposição mais elevadas permitem a extensão dessas zonas ordenadas por maior difusividade e mobilidade das espécies reactivas [21], o que não é desejado em filmes para posterior cristalização. Temperaturas abaixo de 550°C não são utilizadas pois resultam na redução da razão de deposição, o que além de não ser prático, pode favorecer o aparecimento de ordem a curta distância.

O tratamento térmico de filmes de silício amorfo com 100 e 200 nanómetros foi efectuado a diferentes temperaturas, numa atmosfera de azoto. A Tabela 4.VI resume as condições usadas no processo de *SPC*.

Tabela 4.VI – Condições de cristalização utilizadas no processo de *SPC*.

Silício (nm)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
100 e 200	575-650	0,15-25

4.2.2. Influência da temperatura de cristalização

4.2.2.1. Estrutura e morfologia

Em termos morfológicos, os filmes obtidos por *SPC* são menos rugosos que os depositados directamente por *LPCVD*. A imagem de *SEM* para uma amostra cristalizada a 650°C (Figura 4.22), contrastada utilizando uma solução *Secco*^D, mostra isso mesmo. O tamanho de grão máximo não excede a centena de nanómetros. De qualquer forma, devido ao fraco contraste conseguido e à baixa rugosidade, não é possível aferir um valor correcto para o tamanho de grão.

Os difractogramas de *XRD* na Figura 4.23, mostram que não existem diferenças na orientação preferencial em filmes cristalizados a diferentes temperaturas. Porém, a análise da largura a meia altura dos picos de difracção relativo aos planos (111), revelou um decréscimo de cerca de 15% no seu valor, ao variar a temperatura de 650 para 625°C, continuando a diminuir, menos acentuadamente, até 575°C. Tal é indicativo do aumento do tamanho de grão. Este aumento acontece por redução da nucleação e consequente favorecimento do crescimento [18,22]. De referir que o tempo necessário para obter a cristalização total dos filmes de silício variou consoante a temperatura utilizada (575°C 35h, 600°C 15h, 625°C 5h e 650°C 2h).

^D Solução de uma parte de $K_2Cr_2O_7$ a 0,22 Molar para uma parte de HF a 50%.

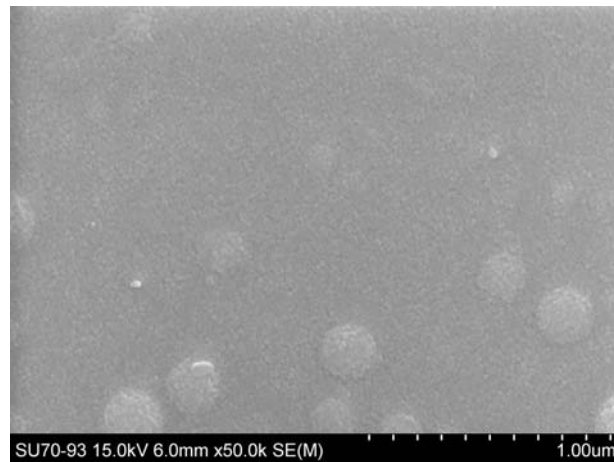


Figura 4.22 – Morfologia de uma amostra com 100 nm de espessura cristalizada por SPC a 650°C.

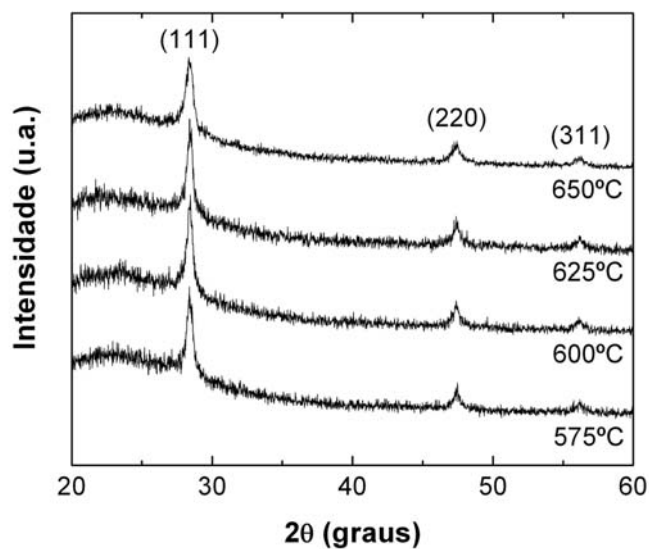


Figura 4.23 – Difractogramas de XRD de amostras com 100 nm cristalizadas por SPC a diferentes temperaturas.

A elipsometria foi também utilizada para estudar a cristalização por *SPC*, sendo particularmente útil na determinação da evolução da fracção cristalina em função do tempo. Porém, existem algumas diferenças no modelo utilizado relativamente ao apresentado na secção 4.1. De um modo geral, para filmes policristalinos depositados directamente é necessária uma camada suplementar para simular a elevada rugosidade. Além da maior complexidade do modelo isso afecta em muito a qualidade do ajuste teórico. Em filmes cristalizados por *SPC* a rugosidade superficial é menor, como verificado pelas imagens de *SEM*, possibilitando a simplificação do modelo. Como ilustra a Figura 4.24, este apresenta agora menos uma camada, mantendo-se, porém, a que representa o óxido nativo presente na superfície.

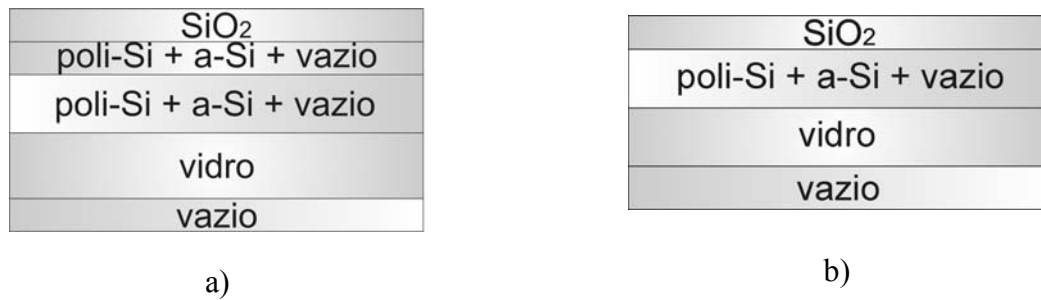


Figura 4.24 – Comparação entre os modelos utilizados na modelação dos dados experimentais de elipsometria em filmes policristalinos obtidos por: a) LPCVD e b) SPC.

Uma outra questão relevante é a selecção da referência de silício policristalino a utilizar. Para os filmes obtidos por *LPCVD*, os parâmetros de deposição têm grande influência no tamanho de grão, daí serem utilizadas referências diferentes para simular a função dieléctrica do silício. No caso da cristalização por *SPC*, é necessário verificar também qual das referências é mais adequada. Os melhores ajustes teóricos são sempre obtidos quando se utiliza a referência de grão pequeno, com excepção dos filmes cristalizados a 575°C (Tabela 4.VII). Porém, e de modo a uniformizar o modelo, foi utilizada a referência de grão pequeno para determinação da evolução da fracção cristalina com o tempo e temperatura de cristalização em todas as amostras. Não se verificam diferenças significativas na fracção cristalina, não se esperando diferenças também na função dieléctrica. Apenas para o filme cristalizado a 575°C parecer existir uma fracção amorfa remanescente, significando que o tempo do tratamento térmico deveria ter sido superior a 35 horas.

Tabela 4.VII – Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de elipsometria para diferentes temperaturas de cristalização em filmes com 200 nm.

Temperatura (°C)	Ref. de grão	espessura (nm)	% cristalina	% amorfa	% vazio	óxido (nm)	χ^2
575	pequeno	205	97	2,0	1,2	6,08	1,36
	grande	205	75	21	4,0	6,33	0,95
600	pequeno	204	97	0,84	1,7	2,12	0,60
	grande	203	82	17	0,76	2,50	1,40
625	pequeno	203	99	0	1,1	2,37	0,53
	grande	203	83	16	0,86	2,68	1,42
650	pequeno	205	98	0,65	1,4	2,76	0,60
	grande	205	83	16	0,71	3,14	1,43

4.2.2.2. Condutividade eléctrica

A condutividade em função da temperatura mostra que a energia de activação térmica é superior para os filmes cristalizados a uma temperatura menor, variando entre 0,46 eV e 0,53 eV. Tendo por base os resultados de *XRD* e elipsometria, o tamanho de grão tende a aumentar para temperaturas de cristalização mais baixas. A redução da densidade de fronteiras de grão, e conseqüente diminuição da densidade de defeitos, explica a variação na energia de activação para a condução eléctrica. A activação térmica para condução por estados extensos revelou-se também superior no filme mais espesso. Esta ligeira diferença pode resultar do efeito dos estados de superfície na condução eléctrica, mais significativo na amostra mais fina.

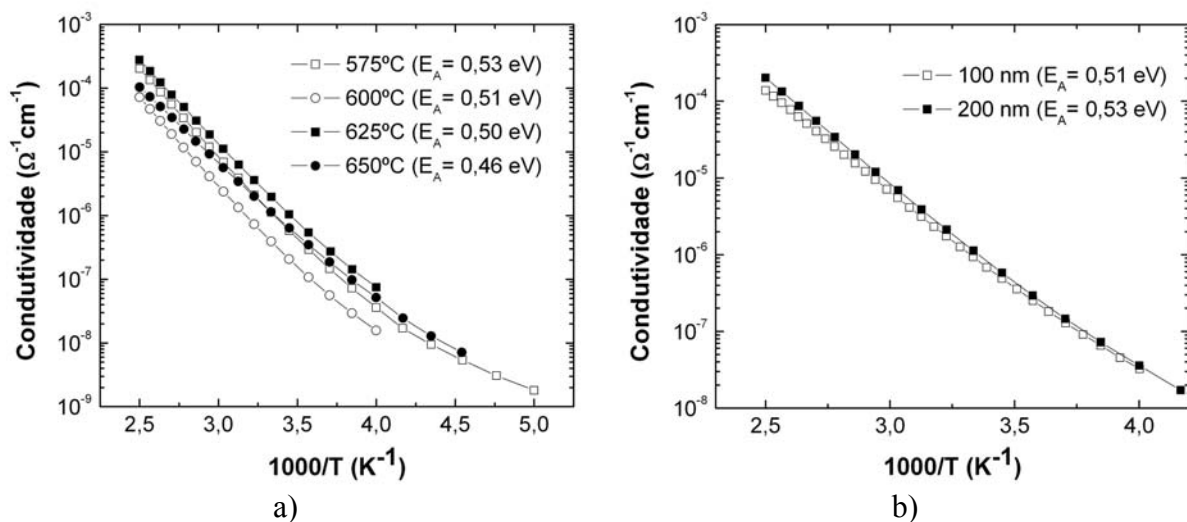


Figura 4.25 – Condutividade em função do inverso da temperatura: a) para uma amostra com 100 nm em função da temperatura de cristalização e b) para filmes com diferentes espessuras cristalizados a 600°C.

É importante salientar que nos filmes obtidos por *SPC* a extensão do regime de condução por salto nas caudas das bandas é menor comparativamente aos depositados por *LPCVD*. Isto representa uma melhoria da qualidade cristalina.

4.2.3. Cinética de cristalização

A modelação dos resultados de elipsometria foi utilizada na determinação da evolução da fracção cristalina com o tempo de cristalização, tendo os valores apresentados na Figura 4.26 sido normalizados relativamente à maior fracção cristalina determinada. Foram utilizados filmes com duas espessuras diferentes, de modo a verificar também qual a influência no processo de cristalização.

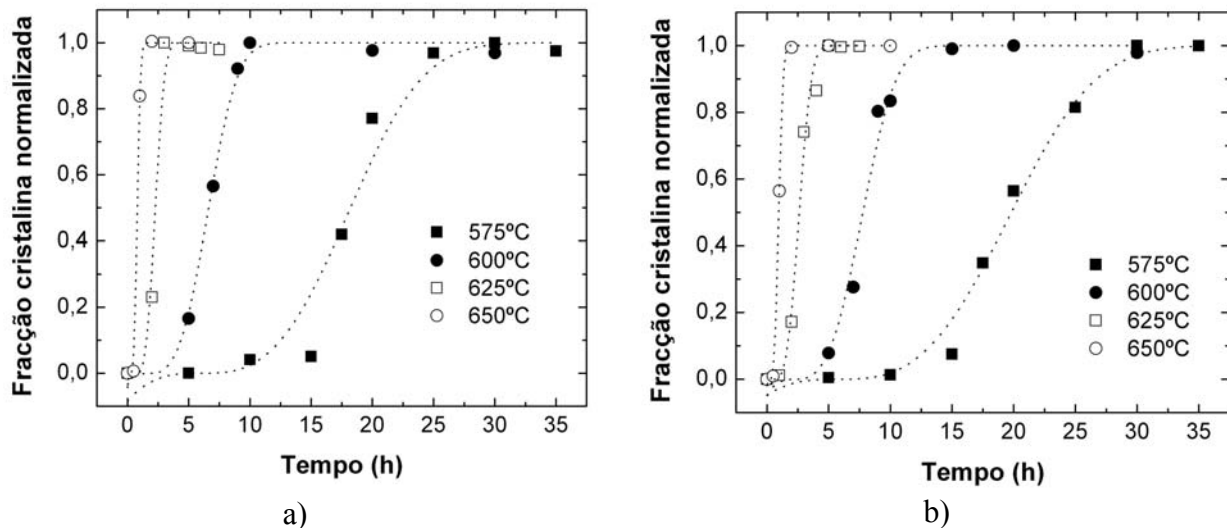


Figura 4.26 – Evolução da fracção cristalina com tempo a diferentes temperaturas de cristalização: a) amostras com 100 nm de espessura e b) com 200 nm.

Usando a expressão de Mehl-Johnson-Avrami (*MJA*), e com base nas fracções cristalinas obtidas por elipsometria, foram determinados os tempos de incubação (t_i) e cristalização (τ_c) a diferentes temperaturas. Em relação ao processo de cristalização propriamente dito, e como esperado, é mais demorado para temperaturas mais baixas, uma vez que tanto a taxa de nucleação como o crescimento dos grãos são processos termicamente activados [9,22-24].

A activação térmica dos processos acima mencionados é demonstrada na Figura 4.27, onde se apresenta a variação dos tempos característicos de incubação, relacionado com a nucleação, e cristalização, em função da temperatura. O tempo de incubação revela-se pouco sensível à variação da espessura, com energia de activação similar de 2,93 e 2,97 eV para amostras com 100 e 200 nanómetros, respectivamente. Estes valores são próximos dos obtidos por Iverson [22] e Koster [23], mas um pouco diferentes dos obtidos por Spinella [24]. Estas diferenças podem dever-se ao método de preparação dos filmes amorfos e do modo como o tempo de incubação é determinado [24]. O tempo de incubação não é sensível à espessura do silício, uma vez que o processo depende da velocidade com que os agregados atómicos crescem para atingir o seu tamanho crítico, sendo essencialmente determinado pela temperatura [25].

Por outro lado, o tempo de cristalização é mais sensível à espessura do filme, traduzindo-se num aumento superior a 5 horas para que a fracção cristalina supere 90% em filmes com 200 nanómetros, a 575°C. A energia de activação térmica neste caso é de 2,84 e 2,71 eV para amostras com 100 e 200 nanómetros, respectivamente. Esta ligeira dependência com a espessura do silício pode resultar de desvios à idealidade proposta pela lei *MJA*, devido

ao facto do tamanho de grão ser da mesma ordem de grandeza da espessura do filme. Isto faz com que o tempo necessário para que este atinja uma dimensão similar à espessura não seja desprezável. Também a maior relação superfície de interface/espessura nos filmes mais finos, pode explicar a diferença no tempo de cristalização. Na realidade, as interfaces, quer com o substrato, quer à superfície, são zonas heterogéneas que podem funcionar como centros de nucleação [18,26]. Esta deixa de ser predominantemente homogénea, com um aumento da relação núcleos/espessura nos filmes mais finos, originando uma maior densidade de grãos, que reduz o tempo de cristalização [24].

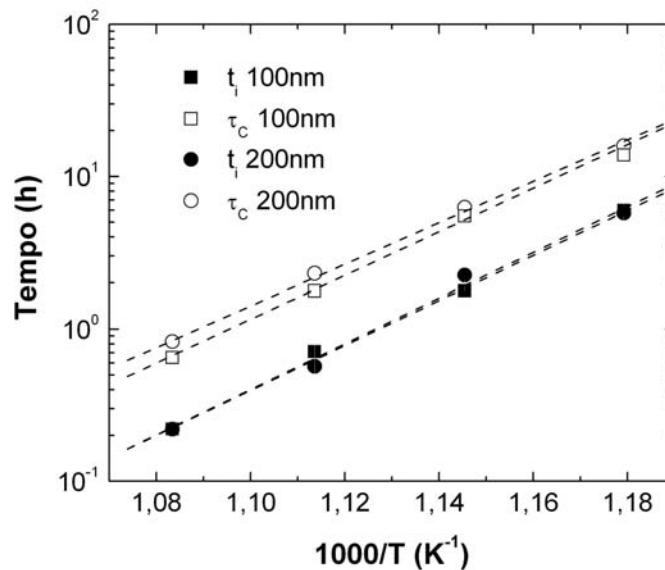


Figura 4.27 – Evolução dos tempos de incubação e cristalização no processo de SPC em função do inverso da temperatura.

O que foi referido no parágrafo anterior pode também ajudar a explicar o facto da energia de activação para a condução eléctrica ser superior no filme mais espesso, onde razão núcleos/volume é mais baixa, devido à menor influência das interfaces. Isto resulta na redução da dimensão dos grãos, e pelo mesmo motivo já explicado para as diferentes temperaturas de cristalização, na diminuição da energia de activação para a condução eléctrica.

A taxa de crescimento dos grãos foi obtida através do declive máximo do ajuste pela expressão de *MJA* à evolução da fracção cristalina (Figura 4.28). Desta forma, os valores obtidos são relativos em termos da dimensão do crescimento, mas absolutos em termos de tempo. Traçando o logaritmo destes valores em função do inverso da temperatura verifica-se que obedece também a uma lei tipo Arrhenius, com energia de activação térmica (E_{cg}) de 2,81eV e 2,78eV, para filmes com 100 e 200 nanómetros, respectivamente. Estes valores não apresentam diferença significativa, sendo similares aos encontrados na literatura [9,22-24]. A proximidade nos valores obtidos confirma que a diferença no tempo e energia de activação

térmica da cristalização em amostras com diferentes espessuras advém essencialmente do processo de nucleação, fortemente influenciado pelas interfaces.

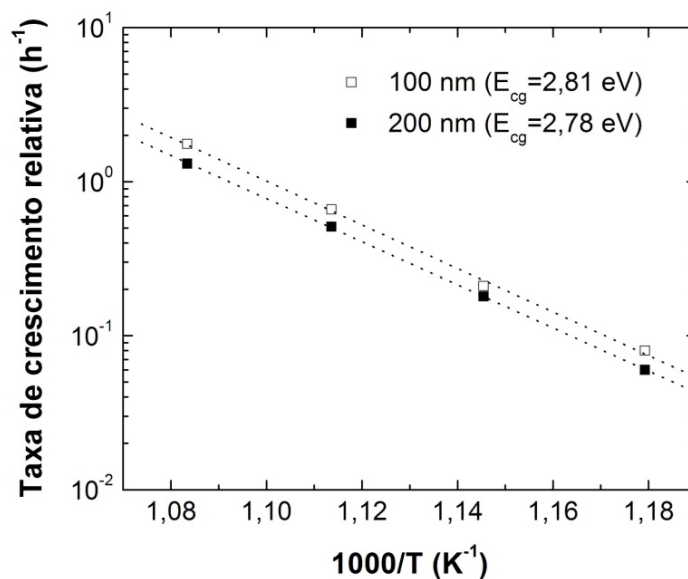


Figura 4.28 – Taxa de crescimento relativa para o processo de SPC em função do inverso da temperatura.

4.3. Filmes produzidos por MIC

A cristalização de silício amorfo permite a obtenção de filmes policristalinos a temperaturas inferiores, com propriedades estruturais e eléctricas melhoradas. O objectivo de reduzir ainda mais a temperatura de cristalização, obtendo simultaneamente propriedades eléctricas compatíveis com a aplicação em *TFTs*, levou a que neste trabalho fosse dada especial atenção à cristalização induzida por metal (*MIC*).

4.3.1. Produção de filmes finos de silício policristalino por MIC

À semelhança do que foi feito para o estudo da *SPC*, os filmes amorfos foram depositados por *LPCVD*, a uma temperatura de 550°C, uma pressão de 40 Pa e um fluxo de silano de 30 sccm.

O estudo da cristalização foi feito recorrendo a diferentes temperaturas e tempos de processo, utilizando vários metais. Foi estudada a influência da espessura de metal, da espessura dos filmes de silício amorfo e da presença de uma barreira de óxido entre o silício e o metal. Todos os tratamentos térmicos foram efectuados numa atmosfera inerte.

O metal foi depositado sobre o silício amorfo, com valores médios de espessura entre 0,05 e 5 nanómetros (podendo nem formar um filme contínuo), recorrendo à técnica de evaporação térmica assistida por canhão de electrões. O controlo da espessura foi feito por um

oscilador piezoelétrico. Antes da deposição do metal, foi removida a camada de óxido nativo existente sobre o silício amorfo, mergulhando-os numa solução de ácido hidrófluídrico (HF) e água, na proporção de 1:10. Propositadamente, em algumas amostras essa camada não foi removida.

Após a preparação acima descrita, as amostras foram então sujeitas ao tratamento térmico nas diferentes condições apresentadas na Tabela 4.VIII, limitando a temperatura de processo a 550°C, a mesma utilizada para a deposição de silício amorfo,

Tabela 4.VIII – Resumo das condições de recozimento utilizadas na cristalização induzida por metal.

Temperatura (°C)	tempo	metal	Espessura metal (nm)	Espessura silício (nm)
475-550	10 min a 30 horas	Al, Au, Cr, Mo, Ni, Ti	0,05-5	80-230

4.3.2. Influência de diferentes metais

Existem determinados metais que catalisam o processo de cristalização do silício amorfo [27-30]. Dos vários que se encontram referenciados, neste trabalho foi dada particular ênfase ao alumínio (Al), ouro (Au) e principalmente ao níquel (Ni). Foi também estudado o efeito do crómio (Cr), molibdénio (Mo) e titânio (Ti), visando, simultaneamente, um outro objectivo: a sua utilização como contacto eléctrico de fonte e dreno em *TFTs*.

4.3.2.1. Estrutura e morfologia

De modo a verificar o efeito dos diferentes metais, começou-se por utilizar uma camada de 5 nanómetros, sujeitando as amostras a um tratamento térmico a 500°C, durante 10, 20 e 30 horas. Os filmes começaram por ser analisados por elipsometria de modo a determinar a evolução estrutural. Os melhores ajustes teóricos foram conseguidos com o modelo ilustrado na Figura 4.29. Este é similar ao utilizado para o estudo dos filmes obtidos por *SPC*, com a diferença de a camada superficial ser constituída por uma fórmula de dispersão, que simula o comportamento óptico de silicetos dos respectivos metais.

MSi _x
poli-Si + a-Si + vazio
vidro
vazio

Figura 4.29 – Modelo utilizado na modelação dos resultados de elipsometria para amostras de silício em contacto com crómio, molibdénio e titânio.

É conveniente referir que neste modelo, bem como nos apresentados nas secções seguintes, foi utilizada a referência de grão grande, que permitiu melhores ajustes nas amostras cristalizadas na presença de metal. Desde já se depreende que o tamanho de grão nos filmes obtidos por *MIC* é superior ao conseguido, neste trabalho, por *SPC*.

Os resultados do ajuste teórico (Tabela 4.IX) sugerem que o silício amorfo, quando em contacto com o crómio, molibdénio ou o titânio, não cristaliza após tratamento térmico a 500°C, nem mesmo para tempos longos (30 horas). Porém, e com base no modelo usado, pode ocorrer a formação de uma camada de silicetos (MSi_x). Para o crómio, o melhor ajuste foi conseguido acrescentando uma referência de metal à superfície. No caso do titânio, uma melhoria significativa no ajuste, com redução em mais de 75% no valor de χ^2 , foi obtida adicionando uma camada de óxido de titânio à superfície, indicando que ocorre também a oxidação do metal ou do siliceto. No caso do molibdénio, os melhores resultados foram obtidos com o modelo tal como está indicado na Figura 4.29.

Tabela 4.IX – Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de elipsometria após tratamento térmico na presença de crómio, molibdénio e titânio.

metal	espessura (nm)	% cristalina	% amorfa	% vazio	Camada superficial (nm)	χ^2
Cr	129	0	100	0	15,6 ^E	0,12
Mo	137	0	100	0	13,9	0,41
Ti	138	0	100	0	16,9 ^E	0,32

A não ocorrência de cristalização é confirmada pelos difractogramas de *XRD* de amostras sujeitas a um tratamento térmico de 30 horas, apresentados na Figura 4.30. No caso do crómio, surge um pico que pode estar associado à presença de metal à superfície, que não reagiu com o silício, como sugerem os resultados de elipsometria.

Para qualquer um destes metais é esperada a formação de silicetos ricos em silício (MSi_2), devido à pequena quantidade de metal utilizada [31-34]. Apesar de nenhum deles apresentar estrutura cúbica, é sabido que a cristalização pode ocorrer na presença silicetos com estruturas cristalinas diferentes da do silício, como acontece no caso do paládio [35]. Porém, no caso do crómio, o pico presente no difractograma de *XRD*, bem como os resultados de elipsometria, indicam que o metal pode não ter reagido na totalidade com o silício, a 500°C. A cristalização do silício por formação de silicetos de crómio é apenas conseguida a temperaturas superiores a 550°C [36]. Para o caso do molibdénio, é sabido que a formação de

^E Incluí a espessura das camadas extra (metal ou óxido metálico) adicionadas ao modelo.

uma camada amorfa de MoSi_2 pode ocorrer a temperaturas que rondam 400°C , antes da nucleação de uma fase hexagonal metaestável [32]. A transição para a fase estável (MoSi_2 tetragonal) acontece apenas acima de 600°C [32]. Também a formação de silicetos de titânio em contacto com o silício amorfo acontece por difusão a temperaturas abaixo de 500°C . A sua estrutura é amorfa, aparecendo as primeiras cristalites de TiSi_2 a temperaturas superiores [33,34]. Porém, perante silicetos com uma estrutura amorfa, a nucleação de cristais de silício não acontece, não sendo estes metais efectivos na cristalização do silício, pelo menos nas condições experimentais utilizadas.

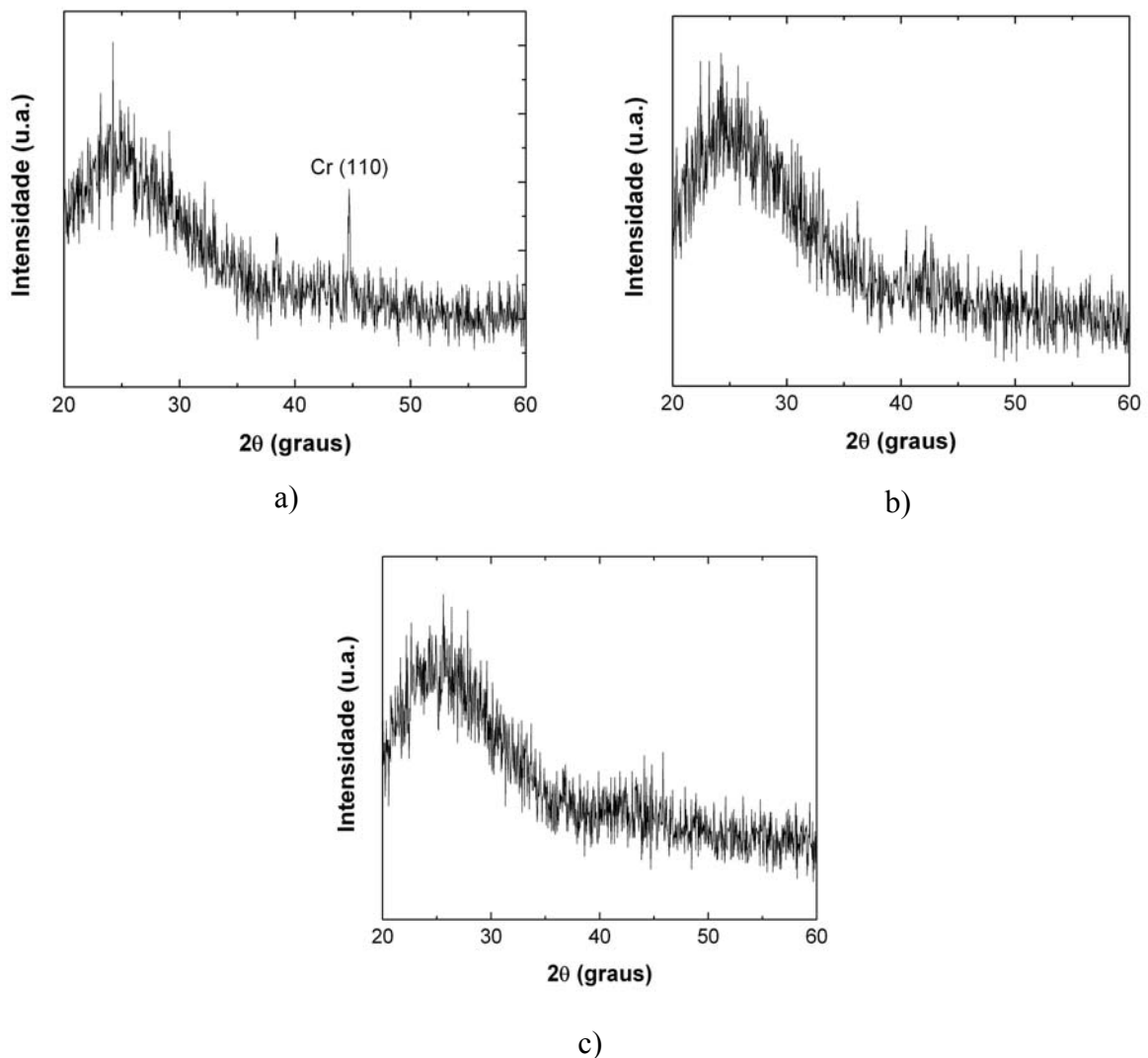


Figura 4.30 – Difractogramas para filmes de silício sujeitos a tratamento térmico durante 30 horas em contacto com a) cromo, b) molibdénio e c) titânio.

Ao contrário destes três metais, o ouro, alumínio e principalmente o níquel mostram-se efectivos no processo de cristalização do silício, após tratamento térmico efectuado nas mesmas condições. Porém, é evidente nos resultados de elipsometria (Tabela 4.X) que o alumínio é o menos eficaz, conduzindo a fracções cristalinas inferiores. No caso de metais

que formam eutéticos com o silício, a cristalização é altamente dependente da razão entre metal e silício. O tempo de cristalização e fracção cristalina final revelam-se altamente dependentes da espessura do composto eutético interfacial [37]. O alumínio é muito mais eficaz quando são utilizadas espessuras superiores [27,38,39]. Os melhores resultados conseguidos com o ouro devem-se à menor temperatura eutética quando em contacto com o silício.

Para o níquel, e nesta gama de espessuras, verifica-se que não existe grande alteração nas fracções cristalinas obtidas. Porém, será mostrado mais adiante que também neste caso a razão metal/silício determina o tempo de cristalização, embora para espessuras bem menores.

Tabela 4.X – Fracções cristalinas determinadas por elipsometria para amostras cristalizadas com níquel, alumínio e ouro.

Espessura de metal (nm)	Tempo (h)	Fracção cristalina (%)		
		Ni	Al	Au
5	10	84	32	79
	30	85	36	81
2	10	69	24	0
	30	85	39	58
1	10	84	0	-
	30	84	35	-

Baseado nos resultados de elipsometria, o alumínio foi preterido como elemento catalisador da cristalização do silício. As fracções cristalinas obtidas são baixas, nunca se obtendo filmes totalmente cristalizados.

Os difractogramas de *XRD* para amostras cristalizadas com níquel e ouro são mostrados na Figura 4.31. No caso do níquel, são visíveis os picos correspondentes aos planos (111), (220) e (311) do silício. Para o ouro, é detectado o pico (111) do silício bem como os (111) e (200) do ouro. A detecção dos picos de difracção de ouro poderá estar relacionada com metal segregado durante a cristalização do silício, preferencialmente para as interfaces e fronteiras de grão [40,41]. De modo a esclarecer a presença de ouro na superfície, efectuou-se o mesmo tipo de simulação por elipsometria que tinha já sido usado para detectar a presença de silicetos, com os resultados obtidos a sugerirem a existência de metal.

Ainda no que diz respeito às amostras cristalizadas com níquel, estas apresentam uma orientação preferencial segundo $\langle 111 \rangle$. A eventual presença de silicetos de níquel não pode ser diferenciada por *XRD*, pelo menos nesta gama angular, pois possuem a mesma estrutura do silício cristalino, com parâmetros de redes similares [30,42].

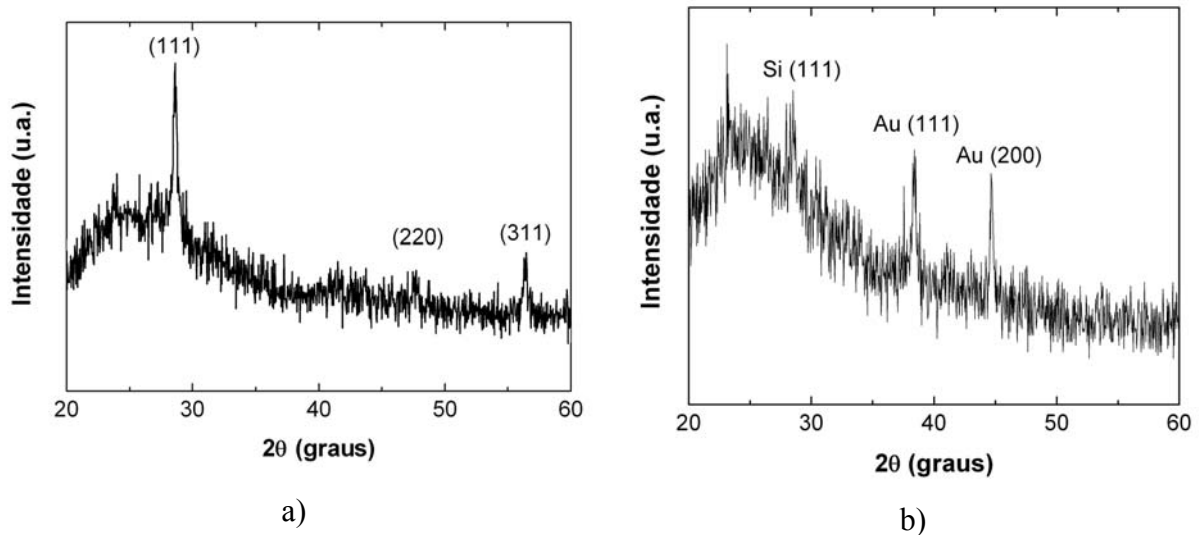


Figura 4.31 – Difractogramas de XRD de amostras cristalizadas a 500°C durante 30 horas utilizando: a) 5 nm de níquel, b) 5 nm de ouro.

4.3.2.2. Condutividade eléctrica

No que respeita à condutividade eléctrica, e no caso do crómio, molibdénio e titânio, a não alteração do regime de condução sugere também que ocorre alteração estrutural. Na realidade, acontece apenas uma transposição do valor da condutividade em cerca de uma ordem de grandeza, que pode ser mais uma evidência da formação de silicetos à superfície. A Figura 4.32 mostra apenas os resultados obtidos para o molibdénio e titânio.

A energia de activação dos filmes cristalizados usando níquel, varia entre 0,50 e 0,54 eV, em linha com a pequena variação da fracção cristalina detectada por elipsometria. Para o ouro, acontece um aumento da condutividade no escuro com o uso de uma camada mais espessa. Tal pode ser atribuído à quantidade de metal segregado durante o processo de cristalização, ou que permaneceu na superfície sem reagir. Para as espessuras de metal mais finas, e após 30 horas, obtém-se uma activação térmica pronunciada, com a energia associada a atingir um valor 0,49 eV para 2 nanómetros de ouro.

Os resultados obtidos sugerem claramente que apenas o níquel e o ouro se apresentam como opções válidas na redução significativa da temperatura de cristalização do silício amorfo. Novamente, o regime de condução por salto não é detectado em filmes policristalinos acima de 250K. De entre estes dois, o níquel surge como a opção mais favorável por três razões fundamentais: em termos objectivos, permite a cristalização em menos tempo e com recurso a espessuras menores de metal, a contaminação por metal parece ser um ponto menos crítico e, por último, é economicamente mais vantajoso. Por estes motivos, todo o trabalho apresentado nos pontos seguintes incide na cristalização de silício induzida por níquel.

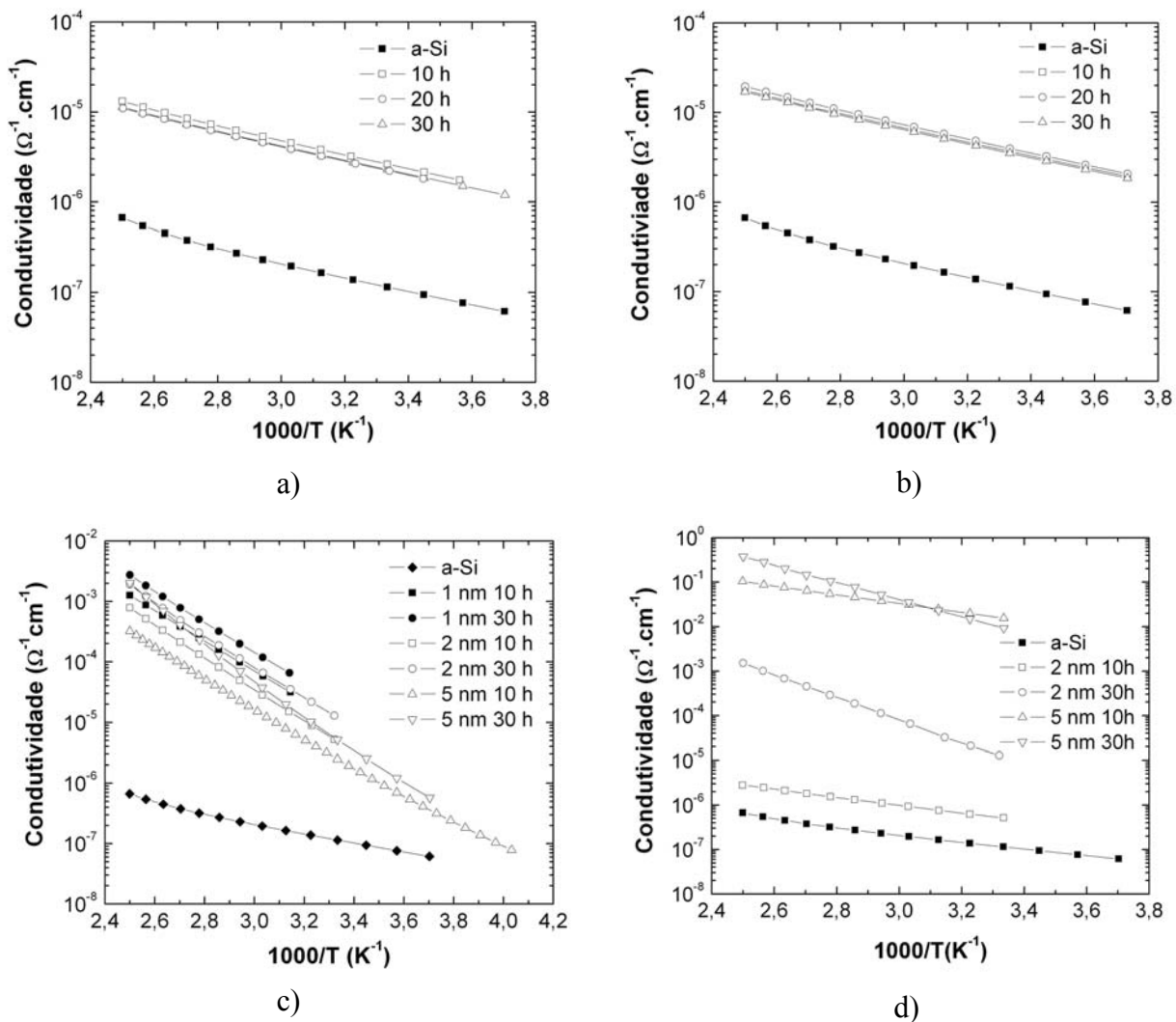


Figura 4.32 – Condutividade em função do inverso da temperatura para amostras sujeitas a tratamento térmico a 500°C usando: a) molibdénio e b) titânio; c) níquel e d) ouro.

4.3.3. Contaminação por níquel

É conhecida a existência de contaminação residual por metal em filmes de silício policristalino obtidos por MIC [43-45]. No caso do níquel, além da presença de silicetos, pode mesmo ocorrer a precipitação de metal para as fronteiras de grão [44,46]. Tudo isto faz com que as propriedades eléctricas de dispositivos produzidos com base em filmes obtidos por MIC se degradem à medida que a quantidade de metal existente aumenta [47].

O objectivo do trabalho apresentado nesta secção visa estabelecer uma relação entre a espessura inicial de níquel e a sua incorporação no filme policristalino. Amostras de silício com diferentes espessuras foram cristalizadas a 500°C, com o tempo do tratamento térmico a ser ajustado de modo a obter filmes totalmente cristalizados. Desde já se salienta, com base no verificado no ponto anterior, que a espessura de metal utilizada, bem como o tempo de cristalização, foram reduzidos para um máximo de 1 nanómetro e 10 horas, respectivamente.

Tabela 4.XI – Resumo das condições experimentais utilizadas.

Temperatura (°C)	tempo (h)	metal	espessura (nm)	silício (nm)
500	2 a 10	Ni	0,05-1	80-220

A presença de níquel nos filmes de silício policristalino obtidos por MIC foi estudada recorrendo a técnicas tradicionais de análise composicional, como a RBS, AES e XRF. Os espectros de RBS na região da barreira do níquel, para amostras cristalizadas com 0,5 nanómetros de metal, mostram que a sua distribuição não é uniforme, apresentando duas regiões de acumulação: uma na superfície e outra na interface com o substrato (Figura 4.33). Ao integrar a área abaixo do espectro na região barreira do níquel obtêm-se valores similares, confirmando que a espessura inicial de metal era semelhante para todas as amostras. Calculando a diferença de canal nos extremos da barreira do níquel, obtêm-se um valor de 50 (729-679) para a amostra de silício de 80 nanómetros e de 72 (729-657) para a de 125 nanómetros. A razão entre eles é de 0,694, próximo da relação entre as espessuras, que é de 0,64 (80 nm/125 nm), confirmando que as regiões de acumulação de metal estão localizadas na superfície e na interface com o substrato.

A integração dos perfis possibilitou estimar a razão entre silício e metal e, assim estimar as percentagens atômicas máximas e mínimas de níquel existente nos filmes cristalizados. O valor máximo, cerca de 3% para a amostra mais fina, é obtido na interface com o substrato, com o valor mínimo, cerca de 0,25%, a ser obtido no interior do filme de silício com 220 nanómetros.

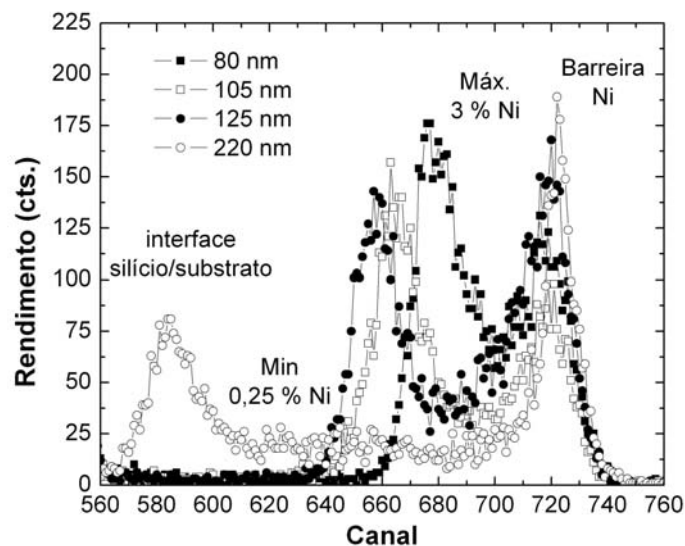


Figura 4.33 – Espectro de RBS na região da barreira do níquel para amostras de silício com diferentes espessuras, cristalizadas a 500°C usando 0,5 nm de metal.

A cristalização na presença de níquel envolve a formação e migração de silicetos na rede amorfa. Isto acontece por nucleação de silício cristalino nas faces $\langle 111 \rangle$ do siliceto. A sua migração, originada pela menor energia livre do níquel na interface do siliceto com o silício amorfo, conduz à segregação de silício cristalino [30,48]. Durante a fase inicial do processo de *MIC*, são formados cristais de NiSi_2 , maioritariamente na interface a-Si/Ni [46]. A velocidade com que esses silicetos migram para o interior do silício amorfo depende do seu tamanho, com os mais pequenos a moverem-se mais rapidamente. Assim sendo, a região de acumulação na interface substrato/silício é atribuída aos silicetos que se difundem mais rapidamente, responsáveis pela cristalização do filme ao longo da sua espessura [46]. Na superfície pode existir, além de silicetos, óxido de níquel ou mesmo níquel metálico [46,49].

As amostras com 80 e 125 nanómetros de espessura foram analisadas por *AES* (Figura 4.34), onde se verifica também a presença de regiões mais ricas em níquel nas interfaces, confirmando os valores máximos e mínimos da percentagem atómica de metal já determinados por *RBS*.

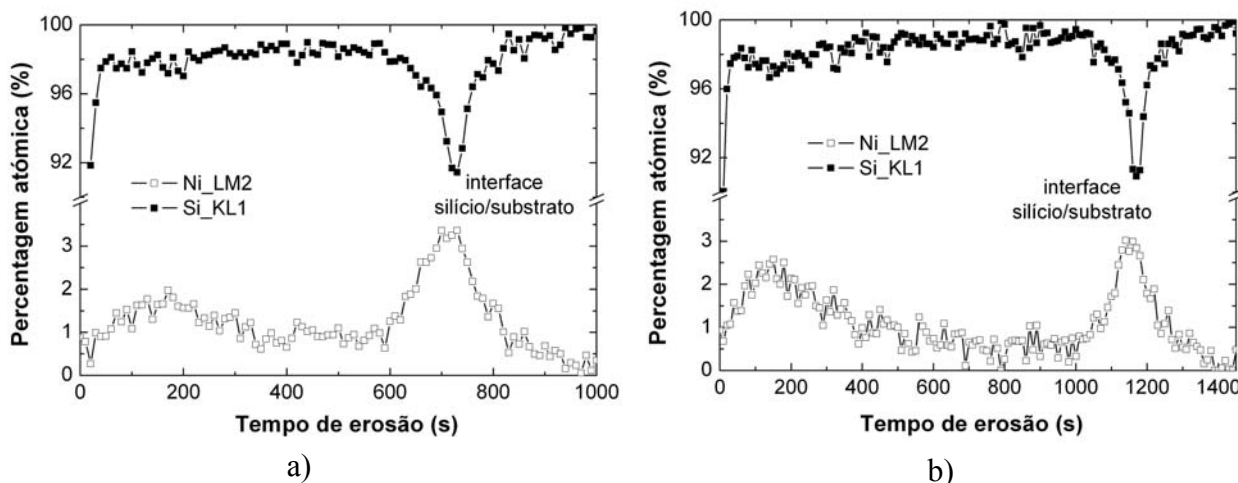


Figura 4.34 – Perfil composicional obtido por *AES* para os elementos níquel e silício, para amostras com: a) 80 nm e b) 125 nm.

Em amostras de silício com 105 nanómetros, cristalizadas com diferentes espessuras de metal, é visível nos espectros de *RBS* que as zonas de acumulação de níquel continuam a existir nas interfaces (Figura 4.35 a). É também notória a diminuição da intensidade do sinal, indicando que a quantidade de metal incorporada no filme cristalizado é menor. Como comparação, quando se utiliza 0,05 nanómetros de níquel o valor máximo do sinal é cerca de 5 vezes menor que o obtido usando 1 nanómetro.

Na Figura 4.35 b) é apresentado o espectro de *XRF* para as amostras cristalizadas com 0,2, 0,5 e 1 nanómetro de níquel. É bem visível a diminuição da intensidade da transição $k\alpha$

no níquel à medida que a espessura inicial de metal é reduzida, confirmando a menor incorporação. Nas condições experimentais utilizadas não se conseguiu detectar a transição $k\alpha$ no níquel para espessuras inferiores a 0,2 nanómetros.

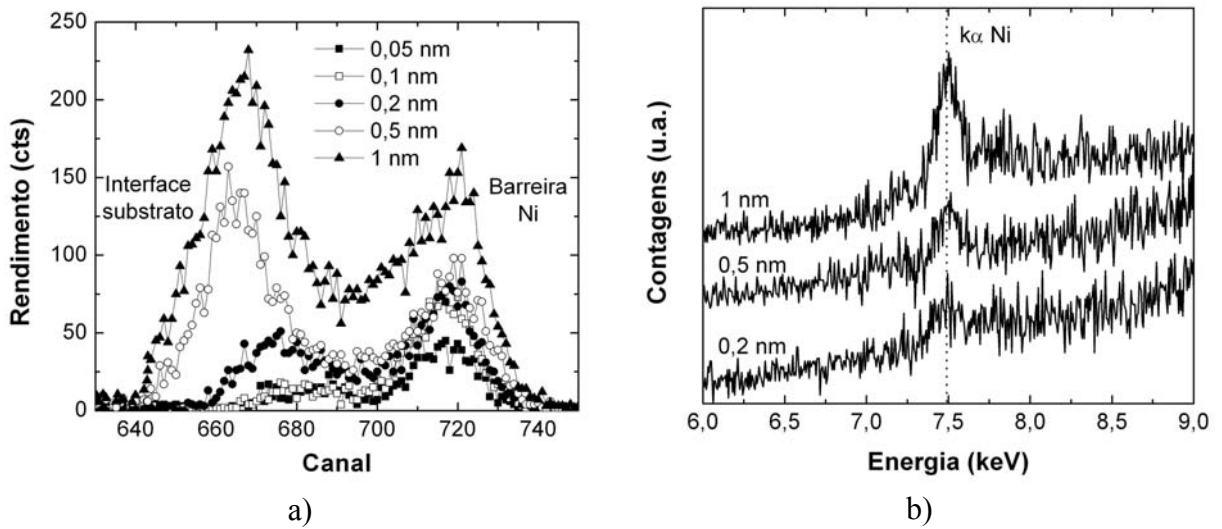


Figura 4.35 – a) Espectro de RBS para amostras de silício com 105 nm cristalizadas usando diferentes espessuras de níquel; b) Espectro de XRF para as amostras cristalizadas com 0,2, 0,5 e 1 nm de níquel.

A imagem de TEM (Figura 4.36) de um filme de silício com 125 nanómetros de espessura cristalizado com 1 nanómetro de níquel, mostra a existência de regiões mais escuras na superfície. Estas zonas são atribuídas à presença de silicetos [50], explicando a maior acumulação de níquel nas interfaces, como confirmado por RBS e AES.

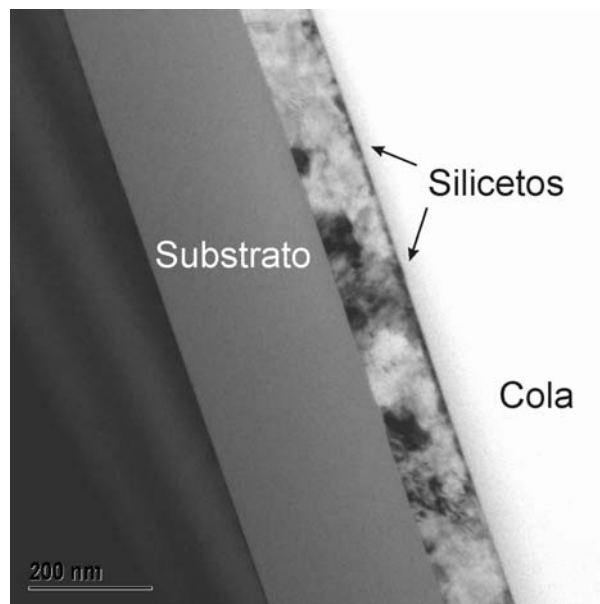


Figura 4.36 – Imagem de TEM em secção de um filme de 125 nm cristalizado com 1 nm de níquel.

Na interface com o substrato (Figura 4.37 a)) existem também grãos, que pela sua forma piramidal supõem-se serem silicetos de níquel, que como foi explicado no capítulo anterior, adquirem uma forma octaédrica [30,48]. Porém não só nas interfaces existem silicetos, podendo alguns ficar aprisionados ao longo da espessura do filme de silício como mostra a Figura 4.37 b).

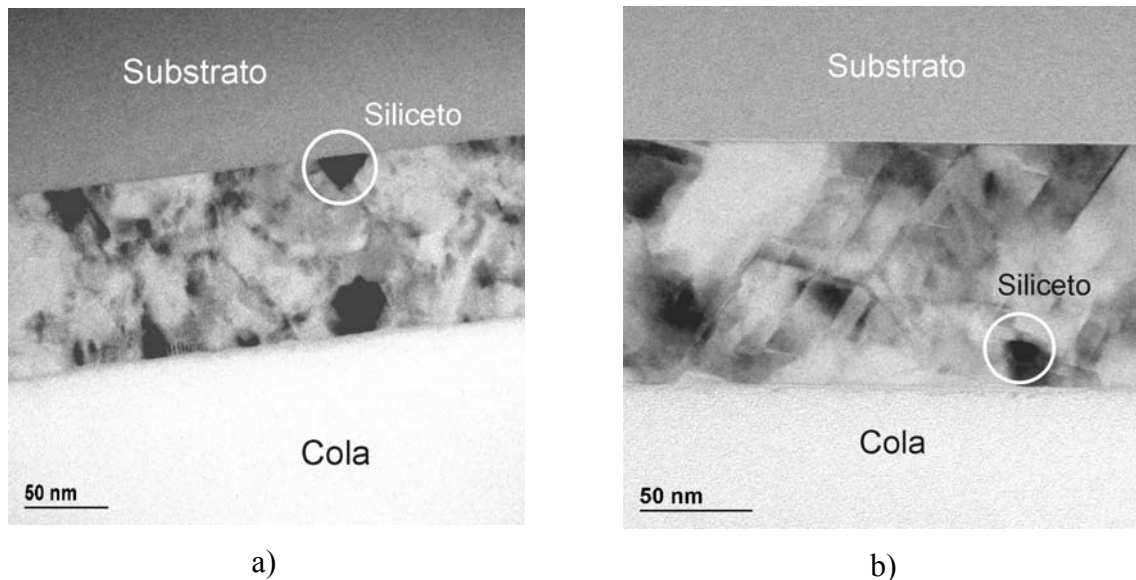


Figura 4.37 – Imagem de TEM em secção de um filme de 125 nm cristalizado usando 1 nm de níquel, mostrando a presença de silicetos: a) na interface com o substrato e b) no interior do filme de silício policristalino.

No decorrer deste trabalho, a detecção de níquel incorporado nos filmes cristalizados foi também conseguida através de uma abordagem inovadora na modelação dos resultados experimentais de elipsometria. Para esse efeito, foi necessário adicionar uma referência de níquel ao modelo *BEMA*, usado para descrever a função dielétrica do silício policristalino. O programa de modelação possibilita o uso de apenas 3 referências, o que obrigou, num primeiro momento, a determinar qual das referências normalmente utilizadas (silício policristalino, amorfo ou vazio) iria ser substituída. Obviamente, a presença da referência de silício policristalino é obrigatória, tendo sido experimentada a substituição das outras duas.

A Figura 4.38 mostra os três modelos usados. O substrato e a camada de rugosidade são comuns a todos eles, sendo simulados por uma fórmula de dispersão e uma referência de óxido de silício, respectivamente.

Estes diferentes modelos foram utilizados no ajuste teórico dos resultados experimentais obtidos para uma amostra de 80 nanómetros cristalizada com 0,2 nanómetros de níquel. Com o modelo tradicional (A) o valor de χ^2 obtido é de 4,56, enquanto para o modelo B, onde a referência de silício amorfo é substituída pela do níquel, não existe

nenhuma melhoria no valor deste parâmetro que traduz a validade do ajuste teórico. Porém, ao utilizar o modelo C verifica-se uma redução significativa do valor de χ^2 . Torna-se assim óbvio que melhores ajustes teóricos são conseguidos com a substituição da referência de vazio pela de níquel. Os resultados obtidos com os modelos A e B sugeriram, desde logo, que esta poderia ser a substituição mais correcta, uma vez que a fracção de vazio determinada aproxima-se de zero, com um erro associado elevado.



Figura 4.38 – Modelos propostos para a simulação dos resultados de elipsometria de filmes de silício policristalino obtidos por MIC.

Tabela 4.XII – Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de elipsometria usando os diferentes modelos.

Modelo	Silício				Óxido		χ^2
	espessura (nm)	(%) cristalina	(%) amorfa	(%) vazio	(%) Ni	espessura (nm)	
A	83,7	85	15	0,35 ± 0,40		7,50	4,56
B	82,3	99		0 ± 0,34	1,4 ± 0,16	8,66	5,50
C	84,1	88	11		1,1 ± 0,07	7,45	0,98

A referência de vazio é usada com o intuito de simular a porosidade existente nas fronteiras de grão, nomeadamente em filmes depositados por *LPCVD*. Contudo, em filmes cristalizados por *MIC*, as fronteiras de grão são locais de segregação preferencial de metal [46]. Assim sendo, é compreensível a razão pela qual ocorre a melhoria evidente do ajuste teórico quando se substitui a referência de vazio pela do níquel. Além disso, a fracção volúmica de vazio detectada por elipsometria em filmes cristalizados por *MIC* é reduzida, pois o crescimento dos grãos faz-se no seio da matriz amorfa. Uma vez que a cristalização ocorre nas faces <111> dos silicetos, os grãos fazem ângulos bem definidos entre si [47]. Isto faz com que as fronteiras de grão apresentem poucos defeitos, sustentando o facto de ser preterida a referência de vazio. Já em filmes obtidos por *SPC* a presença de vazios não pode ser desprezada, sendo a sua fracção volúmica cerca de 1%.

Na Figura 4.39 é mostrada a diferença entre os valores experimentais e teóricos para os diferentes modelos utilizados no ajuste aos parâmetros I_s e I_c . Constata-se que as melhorias mais evidentes ocorrem na região das franjas de interferência, para maiores comprimentos de onda (menor energia). Isto indica que o modelo C descreve melhor o comportamento óptico do silício policristalino em toda a espessura, ou seja, a percentagem volúmica de níquel determinada corresponde a toda a espessura do filme e não só à superfície.

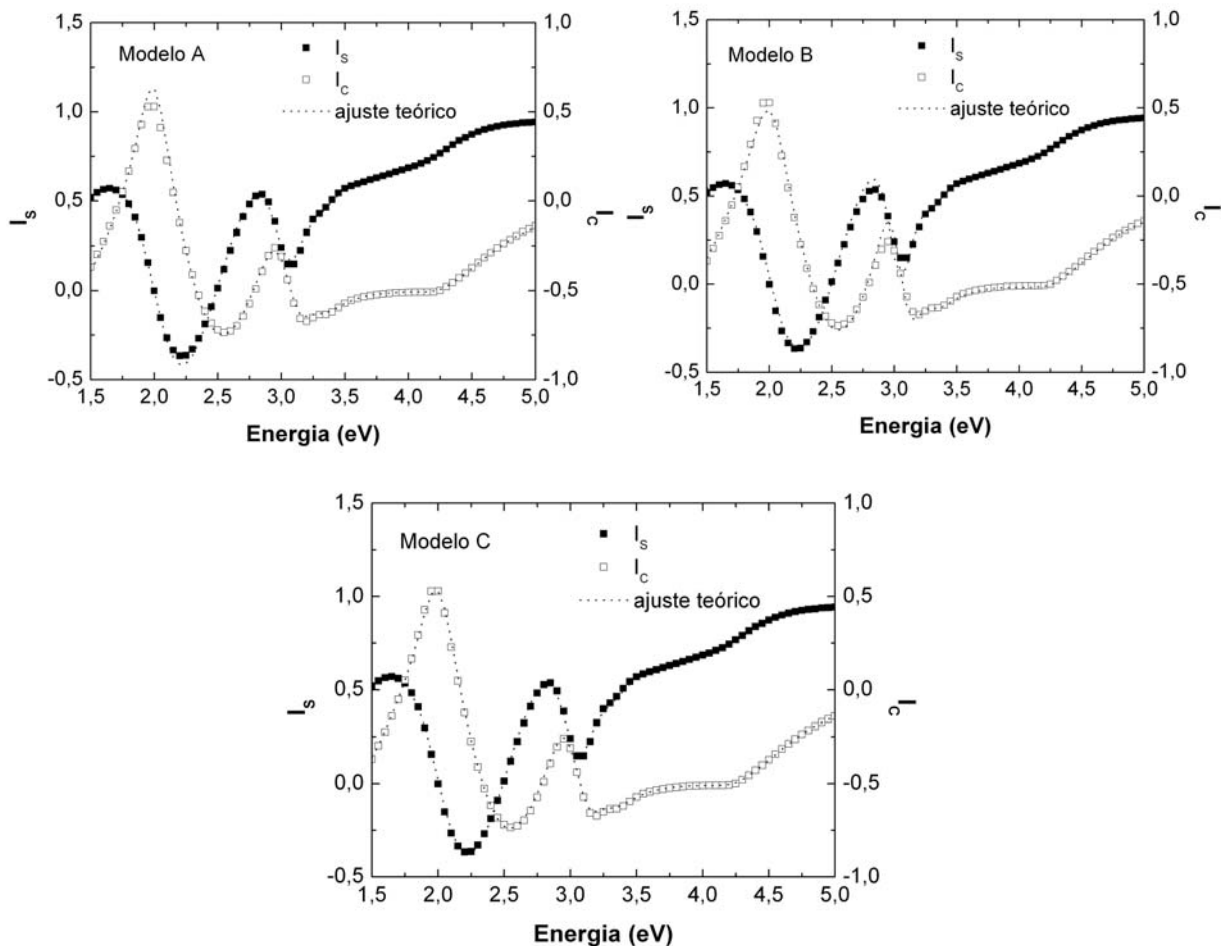


Figura 4.39 – Resultados experimentais de elipsometria, e respectivo ajuste teórico, utilizando os três modelos propostos.

Para provar que esta substituição é válida, foi necessário verificar os resultados da modelação de filmes depositados directamente por *LPCVD* ou de filmes cristalizados por *SPC*, onde não existe interferência do níquel no processo. Foram então usados os modelos A e C para efectuar o ajuste dos resultados experimentais, numa amostra obtida por *SPC* a 600°C. No caso do filme depositado por *LPCVD* a 625°C e uma pressão de 40 Pa foi usado o modelo apresentado na Figura 4.3, substituindo a referência do vazio pela do níquel.

Perante os resultados apresentados na Tabela 4.XIII, a utilização da referência do metal não introduz nenhuma melhoria nos ajustes teóricos de amostras obtidas por *LPCVD* ou

SPC. Na realidade, sempre que é utilizada a referência de níquel, a fracção volúmica obtida é sempre nula. Fica assim claro que este procedimento conduz a melhorias nos ajustes teóricos apenas em amostras cristalizadas na presença do metal, provando a sua validade.

Tabela 4.XIII – Parâmetros obtidos com modelos A e C no ajuste teórico dos resultados experimentais de elipsometria em filmes de silício policristalino obtidos por LPCVD e SPC.

	Modelo	Silício				Ni	Óxido	χ^2
		espessura (nm)	(%) cristalina	(%) amorfa	(%) vazio		espessura (nm)	
LPCVD	A	388	99	0,83	0 ± 0,07		28,2 ^F	0,84
	C	402	99	1,1		0 ± 0,02	28,9 ^F	0,85
SPC	A	105	84	15	1,0 ± 0,28		2,51	1,48
	C	104	84	15		0 ± 0,09	2,60	1,55

Após validar o modelo, foi testada a sua sensibilidade à variação na quantidade de níquel incorporado em filmes cristalizados, em função da razão metal/silício inicial. Uma determinação correcta desta relação não é possível usando simplesmente os valores de espessura medidos pelo cristal piezoeléctrico durante a etapa de evaporação do metal, uma vez que nesta gama o erro é bastante significativo (o medidor tem uma resolução de 0,01 nanómetros, ou seja cerca de 20% da menor espessura média utilizada). Assim, uma relação mais exacta entre a quantidade de metal existente nos filmes de silício foi obtida por integração do espectro de RBS na região da barreira do níquel.

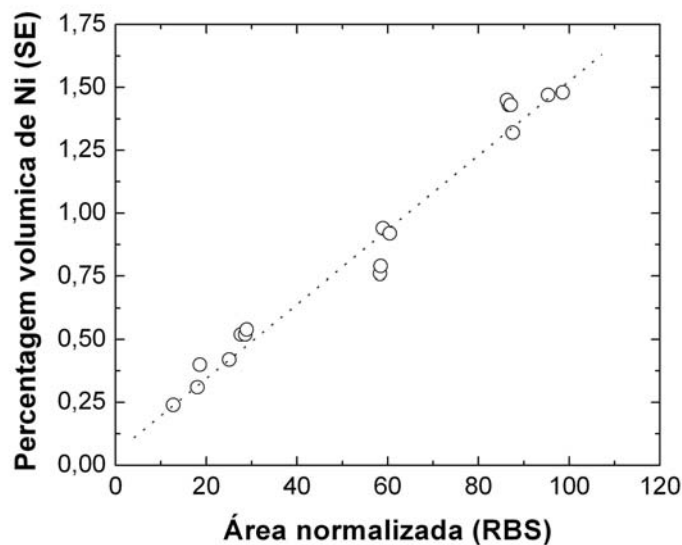


Figura 4.40 – Relação entre a área resultante da integração da distribuição de níquel obtida por RBS e a fracção volúmica determinada por elipsometria.

^F Engloba a espessura da sub-camada que representa a rugosidade dos filmes de LPCVD conforme o modelo apresentado na Figura 4.3.

Traçando a fracção volúmica de níquel, determinada por modelação dos resultados de elipsometria, em função dos valores da área resultante da integração, normalizados à espessura de silício, verifica-se o facto interessantíssimo de existir uma relação linear entre ambos (Figura 4.40). É assim evidente a sensibilidade da elipsometria a diferentes quantidades de metal incorporado em filmes de silício cristalizados por *MIC*, para espessuras iniciais médias acima de 0,05 nanómetros. É na realidade um resultado importante, pois representa uma nova aplicação desta técnica, revelando-se fiável e reproduzível nos resultados obtidos.

Uma vez que o modelo *BEMA* fornece a fracção em volume dos constituintes, a obtenção da fracção atómica pode ser conseguida usando a seguinte expressão:

$$\frac{\rho_{Ni}}{\rho_{Si}} \left(\frac{V_f}{1-V_f} \right) = \frac{M_{ANi}}{M_{ASi}} \left(\frac{A_f}{1-A_f} \right) \quad (4.3)$$

onde ρ , M_A , V_f e A_f são respectivamente a densidade, massa atómica, fracção volúmica e fracção atómica. Como neste caso os valores de V_f e A_f são muito pequenos, a expressão 4.3 pode ser simplificada, sendo a fracção atómica do níquel dada por:

$$A_f = 1,82 \cdot V_f \quad (4.4)$$

Perante o que foi demonstrado, os resultados determinados por elipsometria apresentados nas secções seguintes recorrem a este modelo modificado.

4.3.4. Efeito da razão metal/silício

Na secção 4.3.2 verificou-se que, nos casos do ouro e do alumínio, o tempo de cristalização do silício depende da espessura de metal utilizada. Já no caso do níquel, as diferenças foram imperceptíveis para a gama de espessuras e tempos do tratamento térmico utilizados. Assim sendo, este ponto tem como objectivo determinar a influência da razão metal/silício no tempo de cristalização e propriedades dos filmes obtidos, para espessuras menores de níquel. A Tabela 4.XIV mostra as condições de cristalização usadas, tendo-se mantido a temperatura (500°C) e atmosfera (azoto).

Tabela 4.XIV – Condições experimentais utilizadas no estudo da influência da razão metal/silício.

tempo (h)	metal	espessura (nm)	silício (nm)
2 - 10	Ni	0,1 - 1	80 - 200

4.3.4.1. Estrutura e morfologia

Em primeiro lugar foi estudada a cristalização em amostras de silício com 105 nanómetros, com espessuras de níquel entre 0,1 e 1 nanómetros. Em termos morfológicos, os filmes obtidos por *MIC*, à semelhança do que acontece por *SPC*, são muito menos rugosos que os obtidos por deposição directa por *LPCVD*. As imagens de *SEM* apresentadas na Figura 4.41 foram obtidas em amostras cristalizadas contrastadas com uma solução *Secco*, que evidencia as fronteiras de grão.

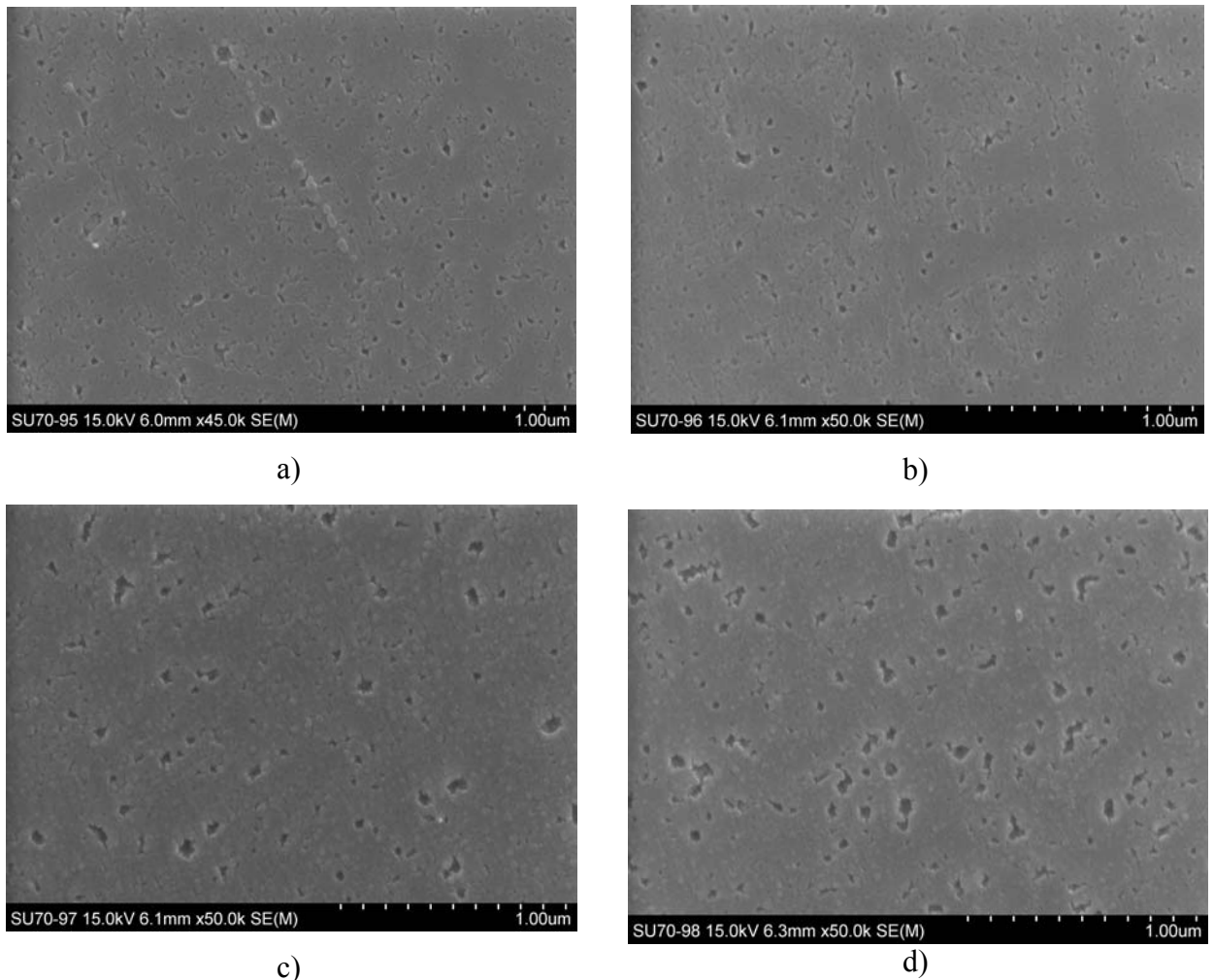


Figura 4.41 – Imagens de SEM da superfície de filmes de silício cristalizados a 500°C usando diferentes espessuras de níquel: a) 0,1 nm, b) 0,2 nm, c) 0,5 nm e d) 1 nm.

A dimensão dos grãos é superior ao conseguido pelas técnicas de produção de silício policristalino estudadas anteriormente, confirmando o verificado por elipsometria, onde os melhores ajustes teóricos usam referência de grão grande na modelação da função dieléctrica. Os grãos apresentam uma forma alongada, chegando a superar 1 micrómetro de comprimento numa direcção, para amostra cristalizada com 0,1 nanómetros de níquel. Isto acontece por diminuição da nucleação e aumento do espaçamento entre as cristalites de NiSi_2 , que permite

que aconteça o crescimento lateral dos grãos de silício [51]. É também visível que as fronteiras de grão aumentam em dimensão e densidade para espessuras de níquel superiores, associado à maior quantidade de níquel/silicetos aprisionados, com o aparecimento de grão de pequenas dimensões.

Em termos estruturais, os difractogramas de raios X apresentados na Figura 4.42 mostram a existência de diferenças na orientação preferencial. Como tinha sido já observado, a cristalização ocorre preferencialmente segundo a família de planos $\{111\}$, devido à menor energia de formação [30]. A utilização de espessuras maiores de níquel conduzem a uma texturização significativa dos filmes cristalizados segundo $\langle 111 \rangle$, enquanto para uma espessura de 0,1 nanómetros são detectadas outras direcções perpendiculares a superfície, mais significativo no caso da $\langle 110 \rangle$.

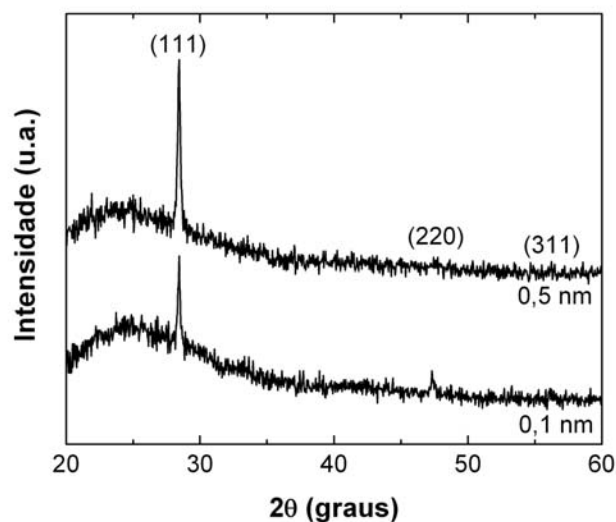


Figura 4.42 – Difractogramas de filmes de silício com 105 nm de espessura cristalizados a 500°C usando 0,1 e 0,5 nm de níquel.

Quando a espessura de níquel é elevada, forma-se uma camada contínua de silicetos na interface com a-Si/Ni. Dessa camada desagregam-se pequenas cristalites de NiSi_2 , que migram para o interior do silício amorfo [46]. Devido à elevada densidade de silicetos na superfície, apenas aqueles com as faces $\langle 111 \rangle$ orientadas perpendicularmente à superfície avançam significativamente no interior do silício amorfo, contribuindo para a cristalização. Os outros colidem, parando o crescimento de cristais de silício. Porém, o níquel retido dentro dos cristais formados, bem como na superfície, originam a formação de novos silicetos na interface com as regiões amorfas. Isto acontece porque o níquel apresenta um coeficiente de difusão elevado no silício cristalino e tende a segregar para as fronteiras de grão [46]. Este processo é contínuo, até todo o filme amorfo estar cristalizado. Como a nucleação de novos

silicetos é contínua ao longo da cristalização [48] e a distância percorrida por estes é pequena, o tamanho final de grão será também reduzido.

4.3.4.2. Condutividade eléctrica

A condutividade em função da temperatura mostra que a energia de activação para a condução eléctrica aumenta ligeiramente para espessuras menores de níquel. Este facto resulta da maior dimensão dos grãos e menor densidade de fronteiras de grão. É importante salientar de novo que, ao contrário do verificado para filmes depositados por *LPCVD* ou cristalizados por *SPC*, não é visível o aparecimento do regime de condução por estados localizados nas caudas das bandas abaixo de 250K. Isto significa que a qualidade cristalina do silício policristalino obtido por *MIC* é superior.

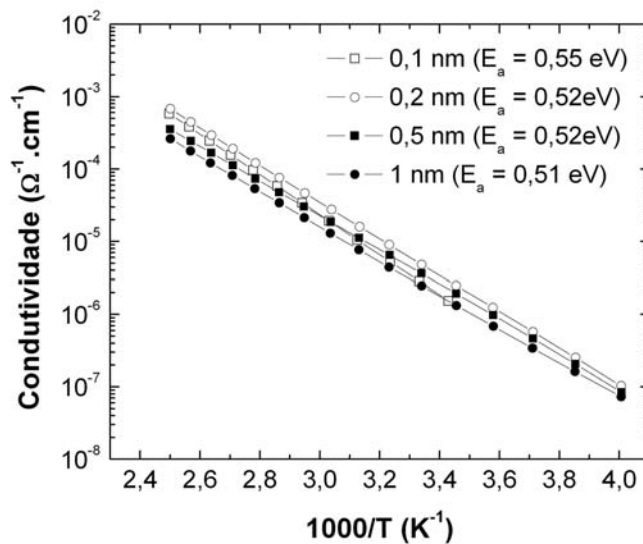


Figura 4.43 – Condutividade em função do inverso da temperatura para filmes de silício com 105 nm cristalizados a 500°C usando diferentes espessuras de níquel.

4.3.4.3. Cinética de cristalização

Foi determinada por elipsometria a evolução da fracção cristalina com o tempo de cristalização, para as diferentes espessuras de silício utilizadas. É visível na Figura 4.44 a) que esta tende a ser superior à medida que a quantidade de níquel diminui, ou seja, onde a razão metal/silício é menor. Este facto está em linha com o verificado por *SEM* e medidas de condutividade eléctrica. As fracções cristalinas normalizadas encontram-se representadas na Figura 4.44 b), tendo sido utilizada a função *MJA* para descrever a sua variação com o tempo, sendo daí extraídos os valores do tempo de incubação e do tempo de cristalização. Porém, devido ao facto de no processo *MIC* a nucleação acontecer devido à presença de silicetos, por envolver a difusão de átomos de metal e como o crescimento dos grãos é unidireccional, a expressão *MJA* foi modificada em relação à utilizada para o processo de *SPC*. O parâmetro de

transformação deixa de assumir o valor 3 para ser de 1,5, ajustando-se melhor a processos que envolvem difusão e nucleação espontânea [52,53]. Na prática, quando aplicada aos resultados obtidos, permitiu um melhor ajuste, com o erro a ser cerca de 10 vezes menor. O tempo de incubação mantém-se na expressão, estando associado, neste caso, à nucleação dos silicetos.

$$f = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t-t_i}{\tau_c}\right)^{1,5}\right] \quad (4.5)$$

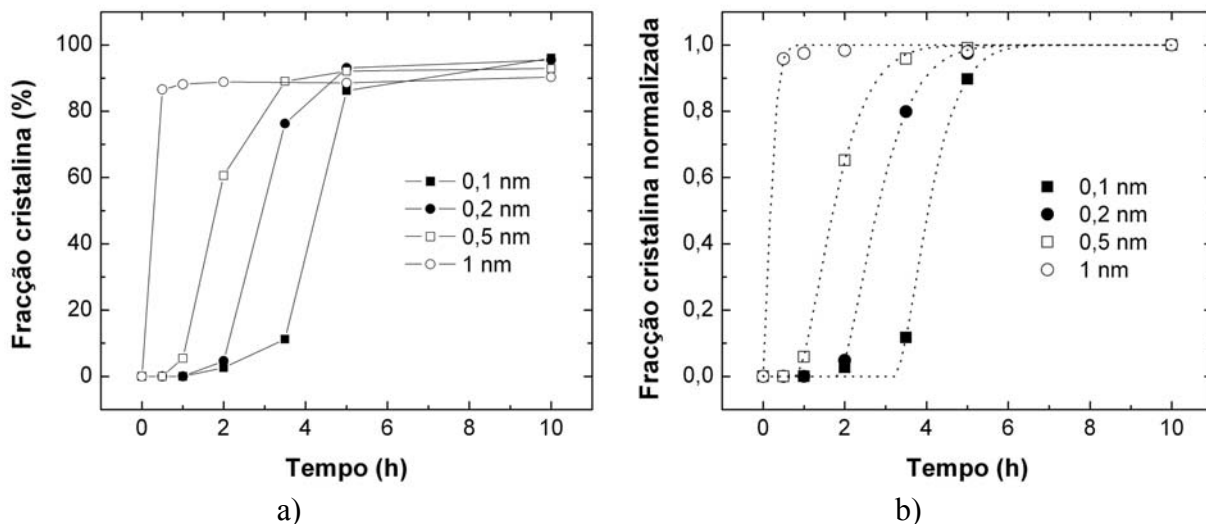


Figura 4.44 – Evolução da fracção cristalina com o tempo em filmes de silício com 105 nm cristalizados com diferentes espessuras de níquel: a) valores absolutos determinados por modelação dos resultados de elipsometria e b) valores normalizados à fracção cristalina máxima.

Como se pode observar na Figura 4.45, os tempos de incubação e cristalização variam de forma diferente com a espessura de metal. O primeiro, associado essencialmente à incubação de cristalites de NiSi_2 , varia de modo exponencial (inverso). O segundo pouco se altera à medida que a espessura de metal é maior, para depois começar a decrescer.

Sendo o tempo característico de cristalização função inversa da taxa de nucleação e do quadrado da razão de crescimento dos grãos, este facto pode ser compreendido como uma competição entre estes dois processos. Para espessuras menores a nucleação é reduzida, e para que o tempo característico de cristalização não varie, a razão de crescimento terá de aumentar. Este aparente aumento pode ser explicado pelo facto da migração dos silicetos ser mais rápida nestas condições. A migração acontece por decomposição de siliceto na interface com a parte cristalizada e difusão do níquel para a interface com o silício amorfo, de modo a reagir com este. Esta reacção é proporcional à quantidade de níquel existente, enquanto a decomposição na interface cristalina é inversamente proporcional. Quando a espessura de níquel é menor, a quantidade de metal que chega à frente de cristalização por difusão é também menor, o que

acelera a decomposição deste na interface cristalina. Além disso, é também conhecido que a diminuição da densidade de níquel origina silicetos menos espessos [48]. Isto faz com que a difusão de níquel no interior do NiSi_2 seja mais rápida e acelere a sua migração no silício amorfo. Para espessuras superiores de metal, a nucleação aumenta significativamente, suportado pela forte redução do tempo de incubação, influenciando fortemente o tempo característico de cristalização.

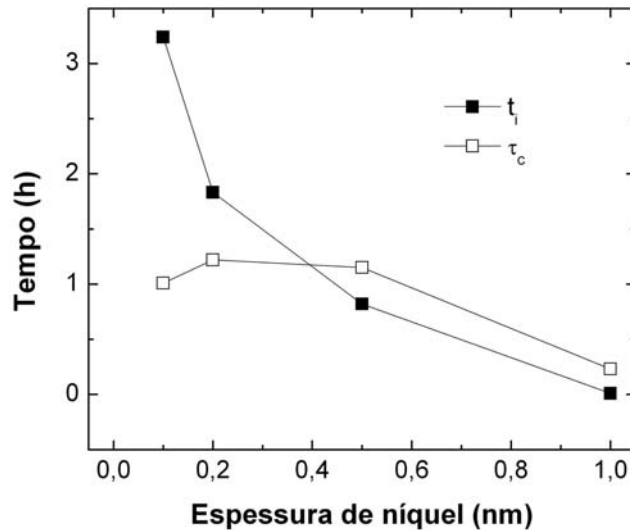


Figura 4.45 – Variação do tempo de incubação e cristalização para diferentes espessuras de níquel num filme de silício com 105 nm.

A utilização de diferentes espessuras de metal na cristalização do silício foi também analisada por *RBS*. Verifica-se que após duas horas, apenas os filmes de silício em contacto com 0,5 e 1 nanómetros de níquel estão totalmente cristalizados, aparecendo as já vistas zonas de acumulação. Abaixo de 0,5 nanómetros, e para tempos iguais de tratamento térmico, o níquel (na forma metálica ou de siliceto) é detectado apenas na superfície. Isto acontece porque a formação de cristalites de NiSi_2 com dimensão crítica demora mais tempo, devido a existência de menor quantidade de metal. Isso mesmo é sugerido pela variação do tempo de incubação com a espessura de níquel, tempo este que é atribuído à nucleação de NiSi_2 . A formação de novas cristalites de NiSi_2 no interior dos filmes de silício durante a cristalização é também reduzida, facto que pode ser entendido com base numa reserva para a difusão. Quando uma camada espessa de níquel existe, mantém-se na superfície uma quantidade de metal suficiente para manter um gradiente de concentração elevado, favorecendo assim a difusão. Se a camada for muito fina (podendo mesmo não ser continua), a difusão diminui por redução do gradiente de concentração. Isto justifica porque a quantidade de níquel à superfície é maior, em relação à interface com o substrato, com a redução da espessura de metal.

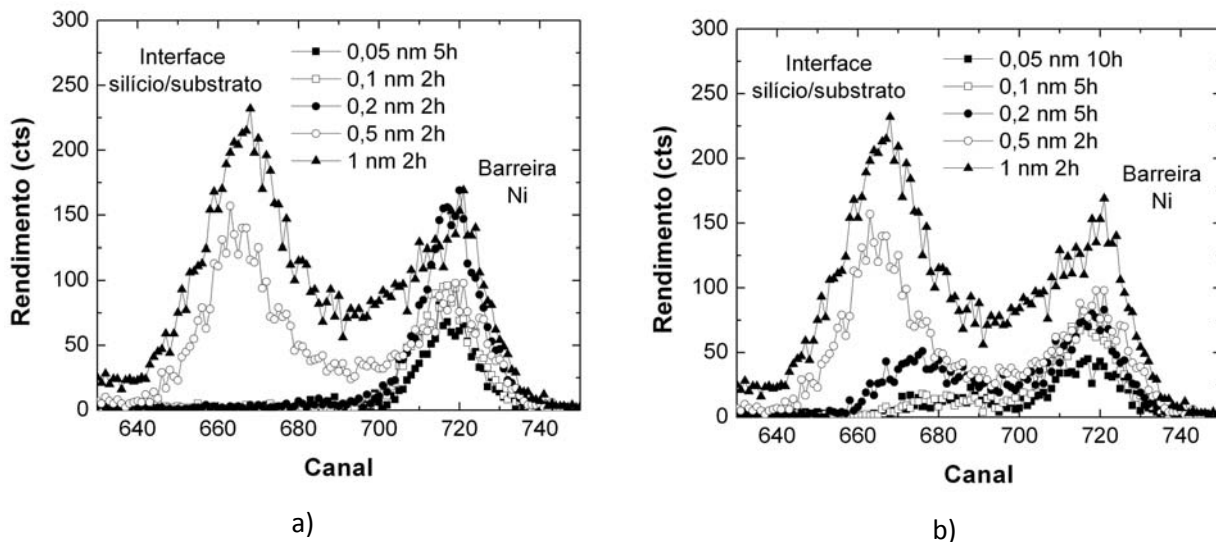


Figura 4.46 – Espectro de RBS para filmes de silício com 105 nm usando diferentes espessuras de níquel: a) distribuição de metal no caso de um tratamento térmico por tempos curtos e b) distribuição de metal em filmes totalmente cristalizados.

De forma a melhor compreender o processo de cristalização na presença de níquel, foi também estudada a cristalização de filmes de silício com diferentes espessuras, entre 80 e 200 nanómetros, usando 0,5 nanómetros de níquel. Os difractogramas de *XRD* obtidos são mostrados na Figura 4.47. Também neste caso, existe uma orientação preferencial segundo os planos (111). Apenas na amostra mais espessa é visível o pico associado aos planos (220). A localização angular para os planos (311) é apresentada também, embora não seja perceptível a difracção. A variação na intensidade dos picos deve-se às diferentes espessuras dos filmes de silício.

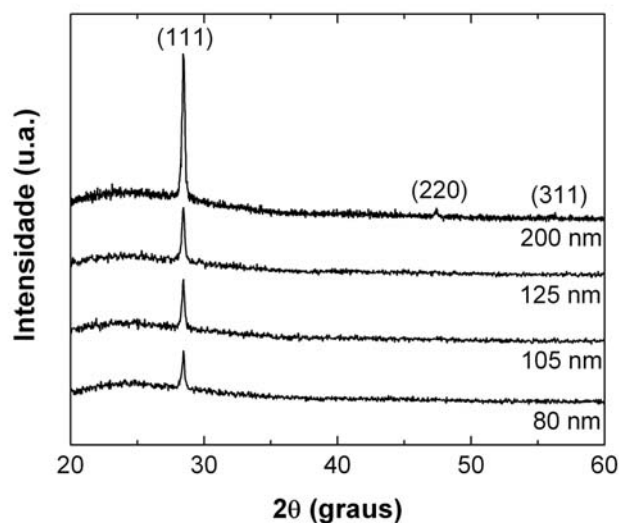


Figura 4.47 – Difractogramas de *XRD* de filmes de silício com diferentes espessuras cristalizados a 500°C usando 0,5 nm de níquel.

A energia de activação para a condução eléctrica diminui para filmes mais finos, ou seja para razões metal/silício superiores, variando de 0,49 para 0,55 eV quando a espessura passa de 80 para 200 nanómetros. Como será visto de seguida, este aumento da activação térmica para filmes de silício mais espessos está relacionado com a maior fracção cristalina, além da menor contaminação por metal.

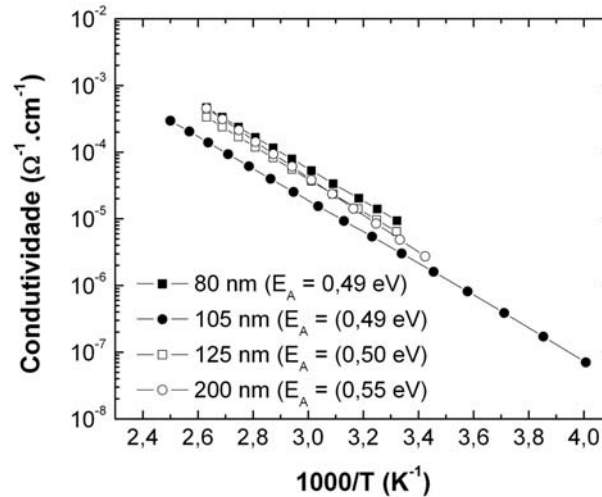


Figura 4.48 – Conduktividade eléctrica em função da temperatura para filmes com diferentes espessuras cristalizados a 500°C com 0,5 nm de Ni.

Foi também determinada por elipsometria a evolução da fracção cristalina com o tempo de cristalização para as diferentes espessuras de silício. É visível na Figura 4.49 a) que a fracção cristalina tende a ser superior em amostras mais espessas, ou seja, onde a razão metal/silício é menor. Foi novamente utilizada a função de MJA modificada para extrair os valores do tempo de incubação e tempo característico de cristalização.

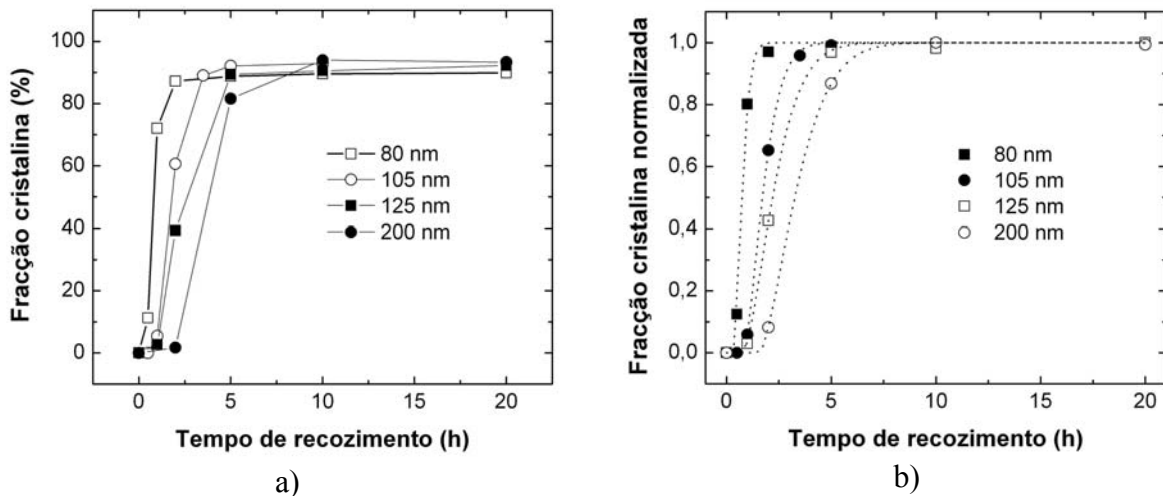


Figura 4.49 – Evolução da fracção cristalina com o tempo para filmes de silício com diferentes espessuras utilizando 0,5 nm de níquel: a) valores absolutos determinados por modelação dos resultados de elipsometria e b) valores normalizados à fracção cristalina máxima.

O tempo de cristalização aumenta para filmes de silício mais espessos. Ao contrário do que acontece para a variação da espessura de metal, neste caso o tempo de incubação é menos sensível, uma vez que a quantidade de níquel é igual. O tempo característico de cristalização aumenta, pois a distância a percorrer pelo silicetos é maior para filmes de silício mais espessos. Também neste caso, ao diminuir a razão metal/silício, reduz-se a nucleação de NiSi_2 ao longo da cristalização, o que favorece o crescimento dos grãos e aumento da fracção cristalina final, como confirmado pelos resultados de elipsometria.

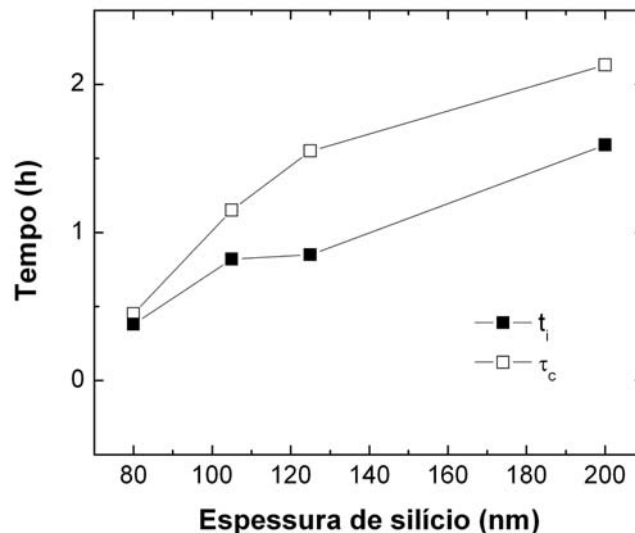


Figura 4.50 – Variação dos tempos de incubação e cristalização com a espessura de silício utilizada em filmes cristalizados a 500°C com $0,5\text{ nm}$ de níquel.

4.3.5. Efeito da temperatura de cristalização

No estudo da cristalização por *MIC* envolvendo o níquel foi também verificado a influência da temperatura. Para esse efeito, amostras de silício com 105 nanómetros de espessura foram cristalizadas a temperaturas entre os 475 e 550°C , em atmosfera de azoto, utilizando $0,1$ nanómetros de níquel

Tabela 4.XV – Condições experimentais para o estudo do efeito da temperatura de cristalização.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	tempo (h)	metal	espessura (nm)	silício (nm)
475 - 550	0,25 - 15	Ni	0,1	105

4.3.5.1. Morfologia e composição

As imagens de *SEM* na Figura 4.51 revelam, novamente, a superfície pouco rugosa apresentada pelo silício policristalino obtido por *MIC*. As zonas de fronteira de grão, contrastadas pela solução *Secco*, aumentam em densidade e tamanho, para temperaturas de

cristalização mais elevadas, diminuindo a dimensão lateral dos grãos. É também bem visível na amostra cristalizada a 550°C a forma dos grãos e o ângulo que as frentes de crescimento fazem entre si.

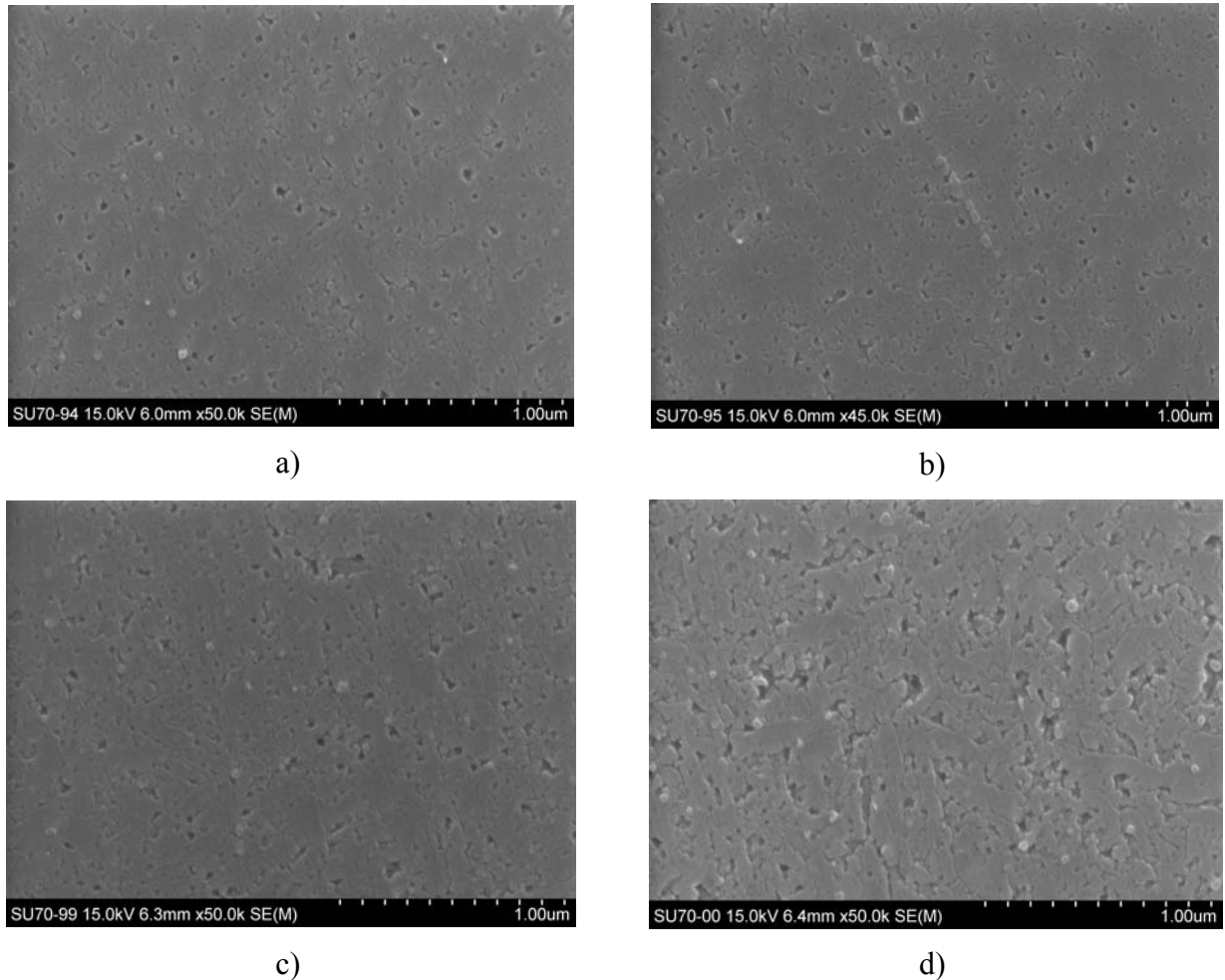


Figura 4.51 – Imagens de SEM da superfície de filmes de silício cristalizados com 0,1 nm de níquel usando diferentes temperaturas: a) 475°C, b) 500°C, c) 525°C e d) 550°C.

O espectro de RBS na Figura 4.52 mostra as diferenças existentes na distribuição de níquel numa amostra de silício com 105 nanómetros de espessura cristalizada com 0,05 nanómetros de níquel a 500 e 550°C. É visível que para a temperatura mais elevada a concentração de metal é superior na interface com o substrato, enquanto a temperatura mais baixa a acumulação de níquel é maior na superfície. A uma temperatura mais alta a nucleação de silicetos é superior, mas estes apresentarão menor dimensão. Este facto leva a que um maior número de silicetos contribua efectivamente para a cristalização e a quantidade de níquel detectada à superfície diminua. Pode também acontecer que ocorra difusão de níquel para o interior do silício durante a incubação, ocorrendo a formação de núcleos de silicetos não apenas à superfície.

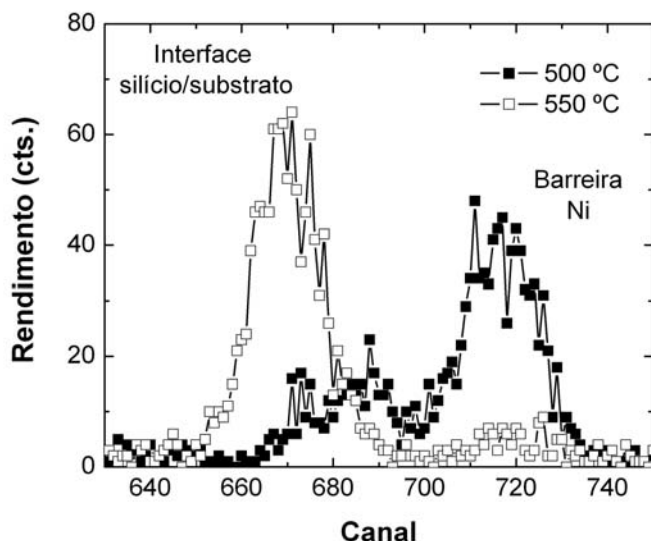


Figura 4.52 – Espectro de RBS para filmes de silício com 105 nm cristalizados a 500°C e 550°C, utilizando 0,05 nm de Ni.

4.3.5.2. Cinética de cristalização

A evolução da fracção cristalina determinada por elipsometria encontra-se representada na Figura 4.53. Mais uma vez, a expressão de *MJA* modificada foi usada para fazer o ajuste dos valores obtidos.

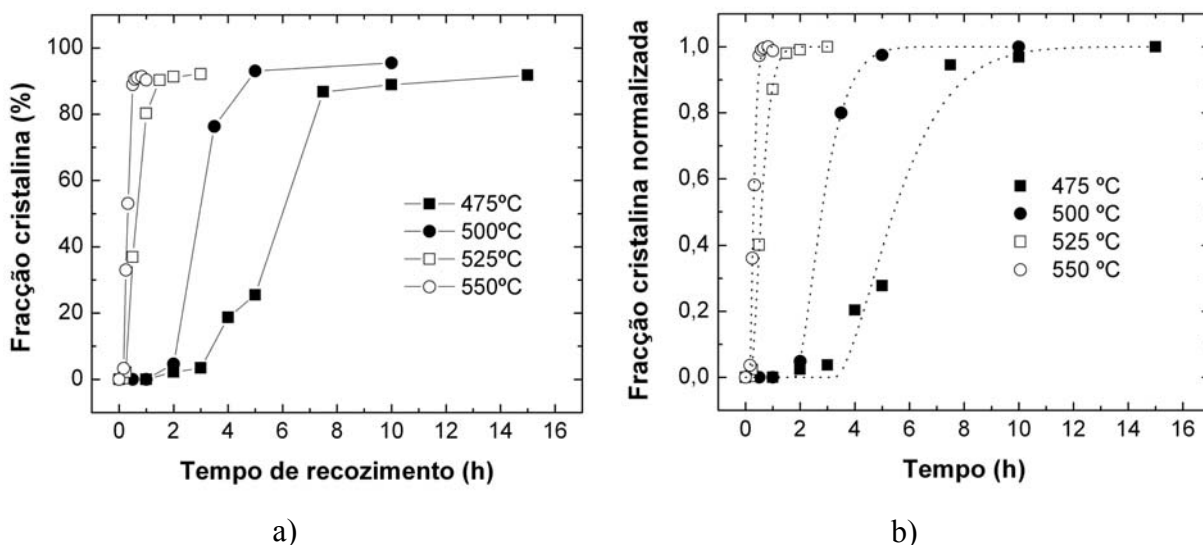


Figura 4.53 – Evolução da fracção cristalina para diferentes temperaturas em filmes amostras de silício com 105 nm utilizando 0,1 nm de níquel: a) valores absolutos determinados por modelação dos resultados de elipsometria e b) valores normalizados à fracção cristalina máxima.

À semelhança do que acontece para a *SPC*, a uma temperatura mais baixa a nucleação de $NiSi_2$ é reduzida. Além disso, diminui também a difusão de níquel para a frente de cristalização através das zonas cristalinas, reduzindo a nucleação ao longo da espessura do

silício. Isso mesmo é confirmado pelos dados de *RBS*, onde se verifica que a quantidade de metal na frente de cristalização é superior na amostra cristalizada a 550 °C.

A energia de activação para a incubação é similar à determinada para o processo de *SPC* (Figura 4.54 a). Porém, no caso da cristalização induzida por níquel, a incubação é significativamente mais sensível à variação de temperatura que o tempo característico de cristalização, indicando que o processo de *MIC* é muito influenciado pela densidade e dimensão dos silicetos formados. Em relação ao tempo de cristalização, este diminui com a temperatura, como seria de esperar, mas com uma energia de activação térmica muito menor (cerca de 1 eV) quando comparado com o processo *SPC* convencional.

Da forma similar ao que foi feito para a cristalização por *SPC*, a taxa de crescimento relativa foi determinada a partir do declive máximo do ajuste feito pela expressão *MJA* (Figura 4.54 b). O valor da energia de activação para o crescimento dos grãos é de 0,92 eV, também inferior à determinada para o processo de *SPC*. Fica comprovado o efeito catalisador da presença do silicetos de níquel na cristalização do silício amorfo.

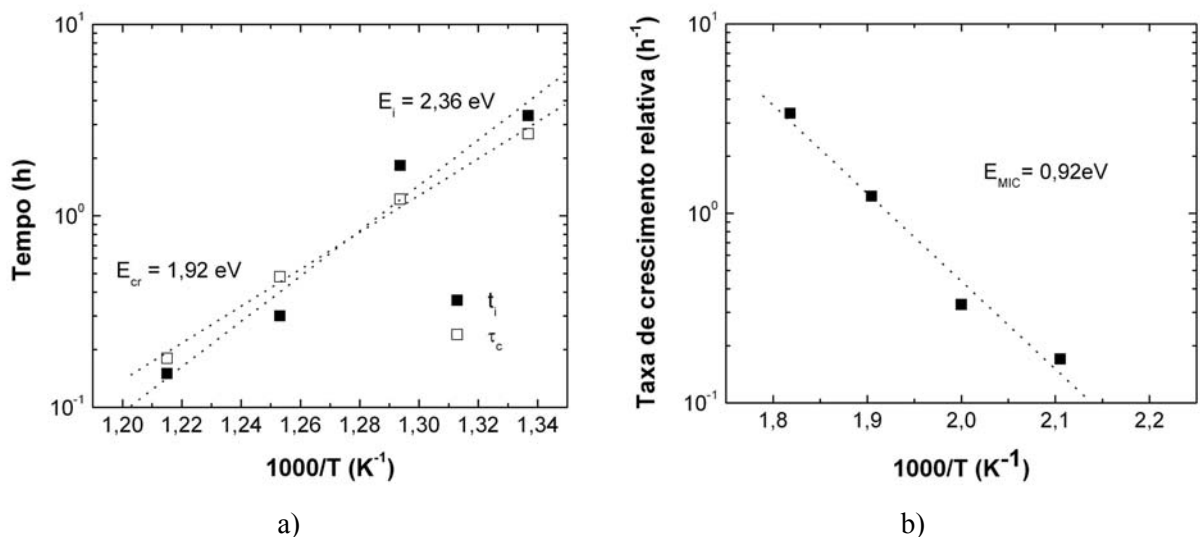


Figura 4.54 – a) Variação do tempo de incubação e cristalização com o inverso da temperatura; b) taxa de crescimento relativa em função da temperatura de cristalização para o processo de *MIC*.

4.3.6. Efeito da barreira de óxido

No decorrer deste trabalho foi também estudado o efeito no processo de cristalização de uma fina camada de óxido existente entre o silício e o níquel. Foi utilizado como barreira o óxido nativo que se forma na superfície do silício amorfo durante o processo de descarga das amostras do sistema de *LPCVD* e/ou durante o tempo de armazenagem antes de deposição do metal. Para este estudo, comparou-se o efeito do tempo do tratamento térmico nas propriedades dos filmes obtidos em amostras com e sem a camada de óxido nativo, neste último caso removida por uma solução de HF e água, numa proporção de 1:10.

4.3.6.1. Estrutura e composição

A espessura da camada de óxido nativo existente no filme amorfo foi determinada por elipsometria, utilizando para isso um modelo de 4 camadas, tipicamente usado para o estudo de silício amorfo, como mostra a Figura 4.55 [54]. Na mesma figura encontra-se representada o ajuste teórico nos parâmetros I_S e I_C , bem como os valores de espessura obtidos para cada camada que constitui o modelo.

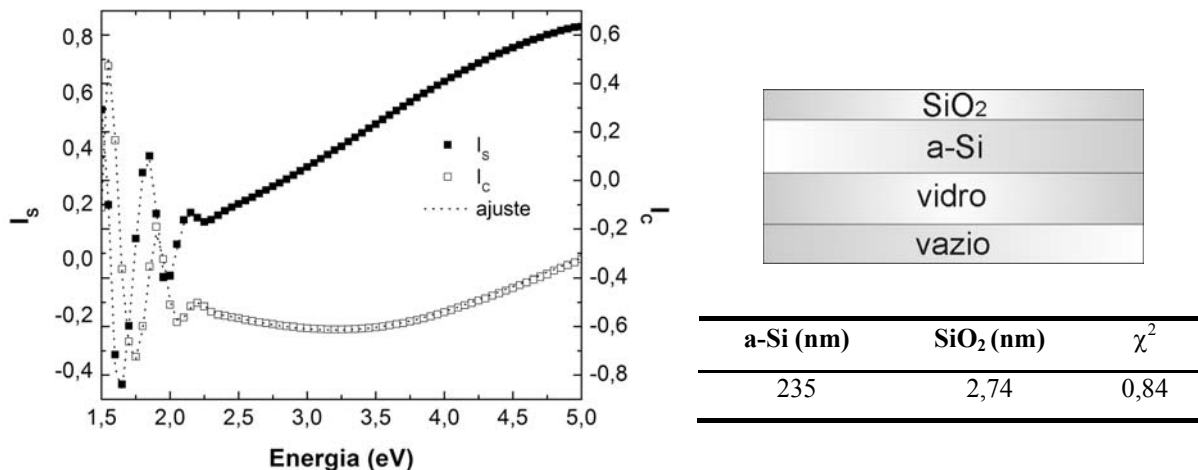


Figura 4.55 – Ajuste teórico dos parâmetros I_S e I_C para um filme de silício amorfo depositada por LPCVD; modelo utilizado e valores obtidos para a espessura de cada camada.

A Figura 4.56 a) mostra os difractogramas de XRD para amostras cristalizadas com e sem a barreira, sendo visível uma forte texturização segundo $\langle 111 \rangle$ quando o óxido nativo é removido. Isso mesmo é confirmado pela figura de pólos mostrada na Figura 4.56 b).

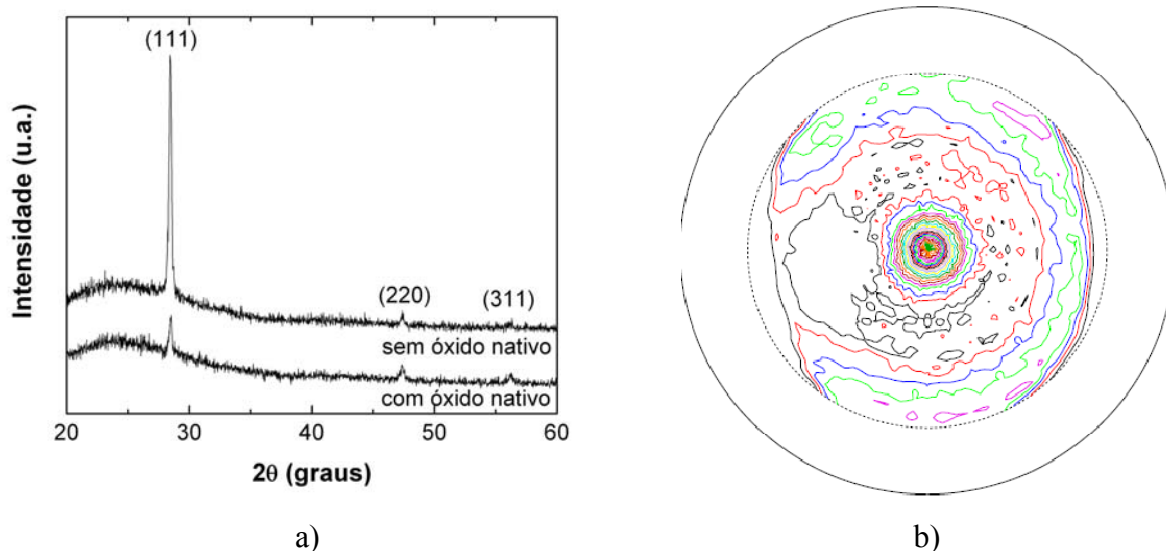


Figura 4.56 – a) Difractogramas de filmes de silício cristalizados com e sem a barreira de óxido; b) figura de pólos para o filme sem óxido nativo, confirmando a forte texturização segundo $[111]$.

Na amostra com a barreira o óxido nativo, a figura de pólos não revelou nenhuma texturização, como esperado pela observação dos difractogramas. O aumento da intensidade relativa do picos associado aos planos (111) foi também verificado em filmes cristalizados com uma barreira de SiN_x entre o silício e o níquel [55].

Os resultados de elipsometria mostram que após 5 horas, a amostra sem a barreira de óxido encontra-se praticamente cristalizada, com uma fracção cristalina superior a 90%, valor que não supera 40% na presença do óxido nativo. Após 10 horas, ambas as amostras estão cristalizadas, não existindo significativas alterações na fracção cristalina com o tempo.

Tabela 4.XVI – Paramentos obtidos por modelação dos resultados de elipsometria.

		Silício			Ni	Óxido	χ^2
		espessura (nm)	(%) cristalina	(%) amorfa		espessura (nm)	
Com óxido nativo	5h	214	40	60	0,41	4,25	3,54
	10h	232	96	3,9	0,31	4,31	1,54
	20 h	246	96	4,0	0,32	4,50	1,38
	30 h	228	96	3,6	0,35	4,56	1,33
Sem óxido nativo	5h	231	91	8,4	0,50	2,93	2,51
	10h	241	95	4,9	0,48	2,55	1,15
	20 h	212	95	4,8	0,52	2,74	1,13
	30 h	244	94	5,9	0,42	4,07	2,21

Apesar de retardar o processo de cristalização, a barreira de óxido nativo limita a difusão de níquel, reduzindo a nucleação de NiSi_2 e, conseqüentemente, de cristais de silício. À semelhança do que acontece quando se diminui a espessura de níquel, isto faz com que os grãos não estejam limitados a uma cristalização vertical, podendo crescer lateralmente, possibilitando o aumento do seu tamanho, explicando a fracção cristalina ligeiramente superior. Outro dado importante verificado por elipsometria é a redução da fracção volúmica de níquel detectada nos filmes cristalizados. Isto resulta do controlo da difusão de metal através da barreira de óxido. Este facto foi também observado na presença de uma barreira de SiN_x [56]. A confirmação deste segundo facto surgiu da análise de *RBS*, onde se verificou que a área resultante da distribuição de níquel é menor no filme de silício cristalizado na presença da barreira de óxido nativo (Figura 4.57 a).

Na Figura 4.57 b) estão representadas as fracções volúmicas determinadas por elipsometria, em função das áreas resultantes da integração do espectro por *RBS* normalizadas à espessura dos filmes, para amostras cristalizadas após 20 e 30 horas. Os valores obtidos

seguem o andamento já verificado no ponto 4.3.3, quando se estudou a contaminação por metal resultante de diferentes razões metal/silício.

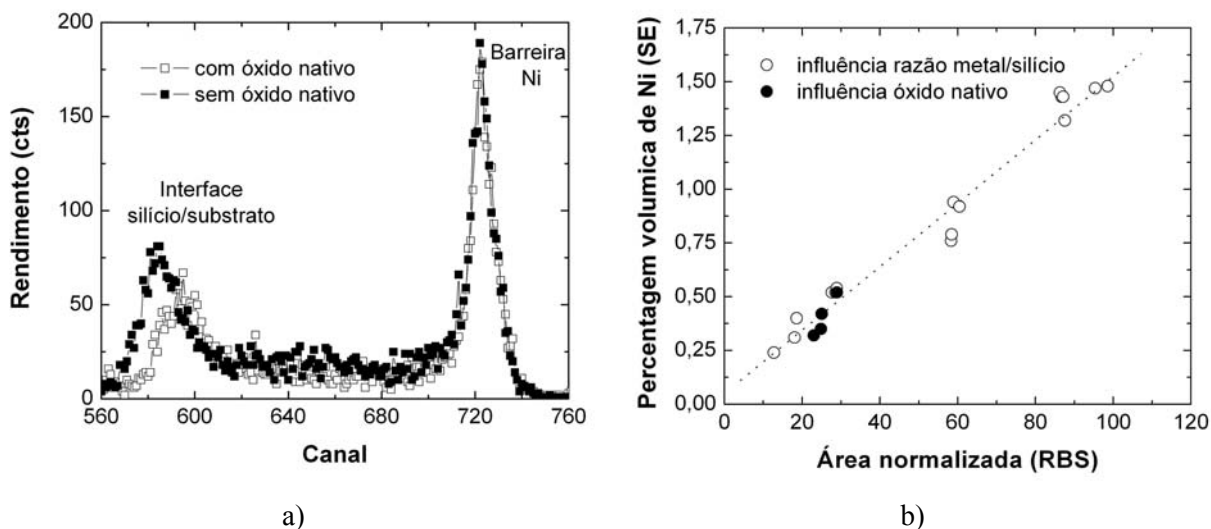


Figura 4.57 – a) Espectro de RBS para filmes cristalizados com e sem barreira de óxido nativo; b) Percentagem volumica de níquel determinada por elipsometria em função da área normalizada.

4.3.6.2. Condutividade eléctrica

Da caracterização eléctrica resulta a confirmação dos resultados de elipsometria. A diferença na fracção cristalina após 5 horas reflecte-se na energia de activação obtida, com um valor de 0,42 eV para o filme cristalizado na presença de óxido nativo e 0,55 eV quando a barreira é removida. Isto representa um valor perto de metade do hiato do silício policristalino não dopado para os filmes totalmente cristalizados e um menor para aqueles que contém uma fracção amorfa significativa. Após 20 horas não existem praticamente diferenças na activação térmica. Aparentemente, a pequena diferença na fracção cristalina induzida pela presença barreira de óxido não afecta a condutividade eléctrica.

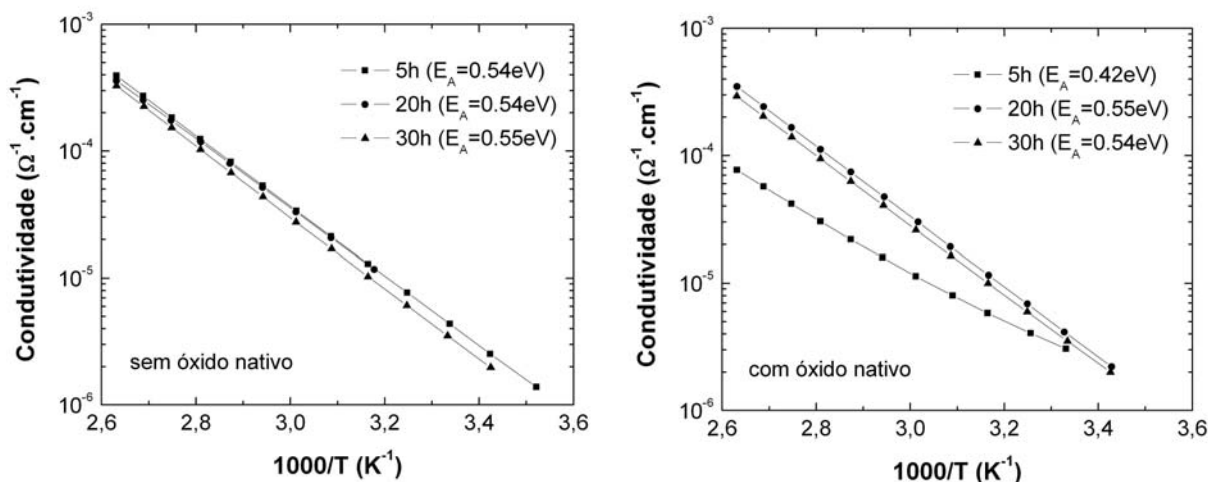


Figura 4.58 – Condutividade eléctrica em função da temperatura: a) filmes cristalizados sem a barreira de óxido e b) com a barreira de óxido.

4.4. Filmes produzidos por *MILC*

De forma a reduzir a contaminação por metal nas zonas cristalizadas e favorecer o crescimento dos grãos na direcção do fluxo de cargas quando aplicados a *TFTs*, os filmes de silício policristalino podem ser obtidos por cristalização lateral induzida por metal (*MILC*). O princípio físico base é o mesmo que para o processo de *MIC*, a formação e migração de silicetos, sendo que neste caso é necessário não só a sua difusão ao longo da espessura, mas também lateralmente nas zonas não cobertas inicialmente por metal. Este facto faz com que os silicetos percorram distâncias maiores, o que conduz a tempos de cristalização superiores. A variação do tempo de processo com a distância a cristalizar, bem como a influência da temperatura e da espessura inicial de metal e de silício, serão discutidas nas secções seguintes.

4.4.1. Produção de filmes de silício policristalino por *MILC*

Os filmes amorfos usados para cristalização foram depositados por *LPCVD*, a uma temperatura de 550°C, uma pressão de 40 Pa e um fluxo de silano de 30 sccm.

O estudo da cristalização por *MILC* teve como variáveis a temperatura, o tempo de tratamento térmico e a razão metal/silício, tendo sido utilizada uma atmosfera inerte de azoto. Recorreu-se à fotolitografia, através do processo de *lift-off*, para a definição das zonas onde o metal foi depositado (por evaporação térmica assistida por feixe de electrões). A extensão das zonas cristalizadas lateralmente foi observada e medida recorrendo a um microscópio óptico, sendo calculada a média de valores observados em cinco localizações diferentes.

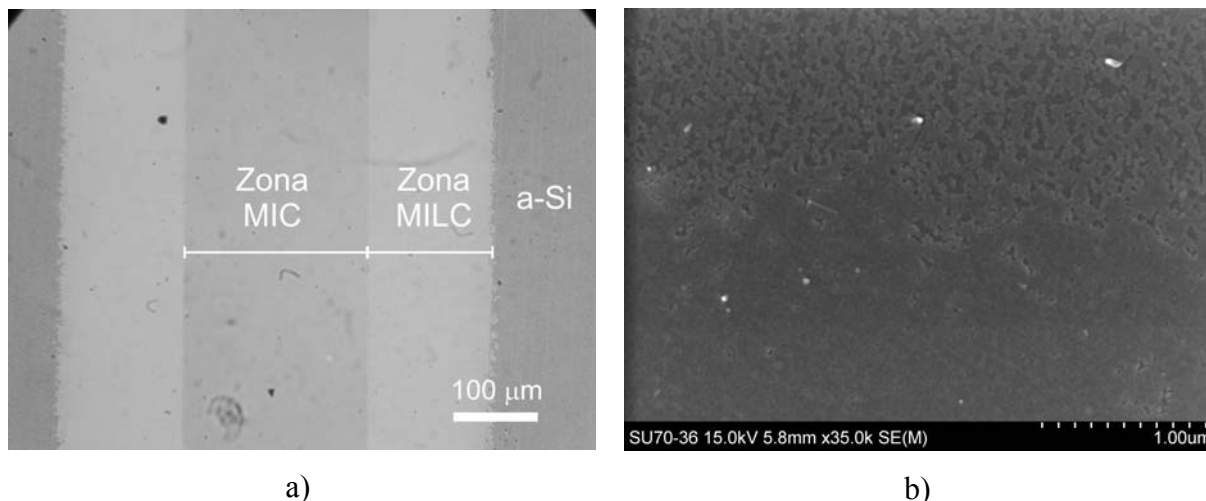
Tabela 4.XVII – Condições experimentais utilizadas no estudo do processo de MILC.

Temperatura (°C)	tempo (h)	metal (nm)	silício (nm)
500 - 600	2 - 20	1 - 5	80 - 180

4.4.2. Efeito da razão metal/silício

À semelhança do que aconteceu no estudo do processo *MIC*, também neste caso foi estudada a influência da razão entre o níquel e o silício. Começou-se por variar a espessura da camada de silício, utilizando para o efeito filmes com 80, 110 e 150 nanómetros, cristalizados a 550°C, recorrendo a 1 nanómetro de metal.

A Figura 4.59, mostra uma imagem de microscópio óptico da zona originalmente coberta por níquel, denominada zona *MIC*, e das cristalizadas lateralmente, zonas *MILC*. Na imagem de *SEM* é bem visível a forma dendrítica dos grãos na frente de cristalização lateral.



a)

b)

Figura 4.59 – a) Imagem de microscópio óptico, distinguindo as zonas cobertas com níquel, cristalizadas lateralmente e amorfas. b) Imagem de SEM da frente de cristalização nas regiões MILC.

As diferenças na extensão da zona cristalizada lateralmente em filmes de 80 e 110 nanômetros são apenas notadas após 20 horas, como mostra a Figura 4.60. Por outro lado, para a amostra mais espessa a região cristalizada é sempre inferior, com uma diferença de 25 a 35 micrómetros, após 20 horas.

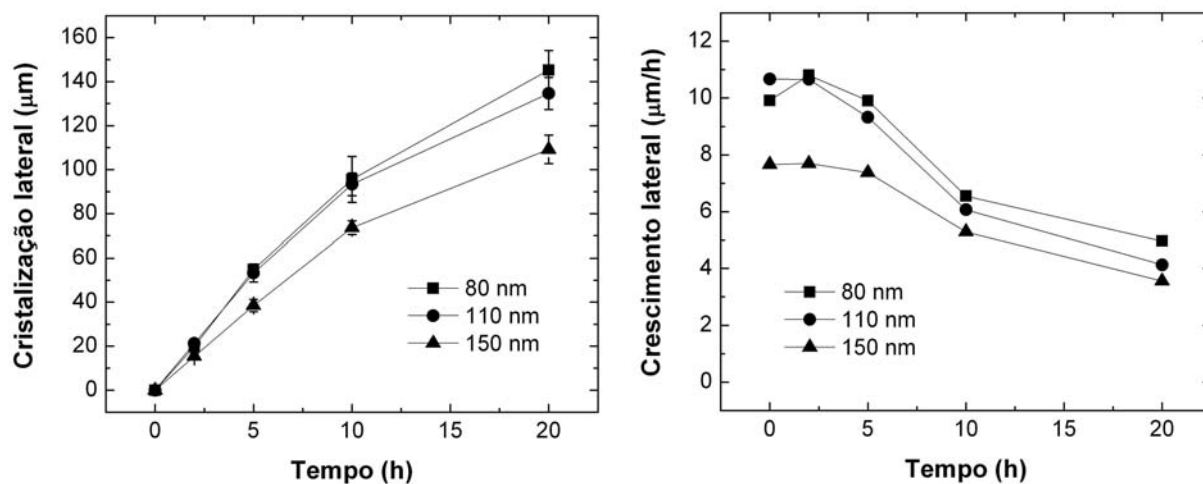


Figura 4.60 – a) Extensão da zona cristalizadas lateralmente a 550°C em função da espessura de silício; b) velocidade de cristalização associada.

Também a velocidade de cristalização é diferente, como se depreende dos valores calculados derivando a dimensão da zona cristalizada em função do tempo. Até 5 horas é praticamente constante, para decrescer para tempos mais longos. Esta diminuição deve-se à nucleação de cristais de silício por SPC, que bloqueiam o crescimento lateral induzido pelos silicetos [57,58].

A velocidade máxima situa-se entre os 9 e 11 $\mu\text{m/h}$, para os filmes com 80 e 110 nanómetros, decrescendo abaixo dos 5 $\mu\text{m/h}$ após 20 horas. Para a amostra mais espessa a velocidade de cristalização é cerca de 25% inferior à de 80 nanómetros, não apresentado, contudo, uma variação tão significativa. Isto deve-se ao facto de, para espessuras mais finas, os grãos com as faces $\langle 111 \rangle$ orientadas não paralelamente à superfície mais facilmente atingirem uma das interfaces, bloqueando o crescimento lateral [59]. A menor velocidade inicial em amostras mais espessas deve-se, além de um tempo superior para a cristalização da zona MIC, à necessidade de existir uma maior densidade de silicetos orientados paralelamente à superfície para que ocorra a cristalização lateral.

A influência da espessura de níquel foi também analisada, comparando zonas cristalizadas lateralmente quando se utiliza 1 e 5 nanómetros de metal (Figura 4.61). A sua extensão começa por ser superior para uma maior quantidade de níquel, invertendo-se essa tendência passadas 20 horas.

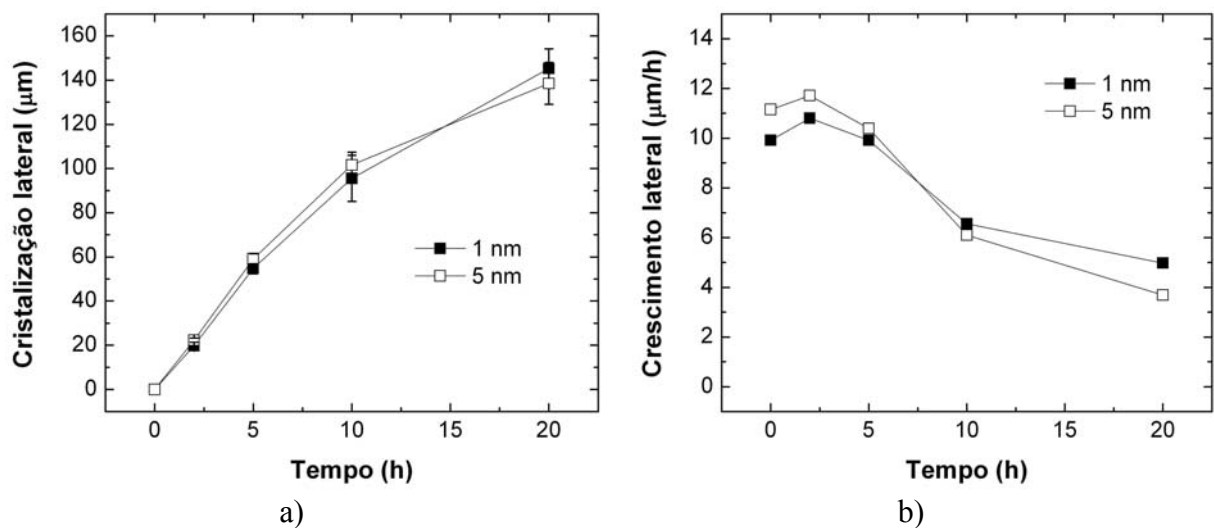


Figura 4.61 – a) Extensão da zona cristalizadas lateralmente a 550°C em função da espessura de níquel. b) Velocidade de cristalização associada.

No que diz respeito à velocidade de cristalização lateral, após 5 horas esta é superior no filme preparado com 1 nanómetro de níquel. A tendência parece ser de um aumento da diferença com o passar do tempo. O menor valor inicial para espessuras mais baixas de metal deve-se à redução da nucleação na região MIC, que retarda a cristalização nestas áreas. Só depois esta se desenvolve lateralmente. Porém, a menor quantidade de metal transferida para a frente de cristalização nas amostras com espessuras inferiores de níquel, faz com que a concentração de metal na interface siliceto/silício cristalizado seja menor e os silicetos sejam mais finos. Isto facilita a sua migração, como tinha já sido visto para a cristalização por MIC.

A contaminação por metal nas zonas *MIC* e *MILC* foi também estudada no filme de silício com 80 nanómetros, cristalizado com 1 nanómetro de níquel. A quantidade de metal detectada nas zonas originalmente cobertas e nas regiões cristalizadas lateralmente é significativamente diferente. Como mostram os dados de *XRF* apresentados na Figura 4.62, nas zonas *MILC* não é possível detectar o pico associado à transição $k\alpha$ do níquel, enquanto ele é bem visível nas zonas originalmente cobertas com metal. Constata-se, assim, que a contaminação por níquel é substancialmente reduzida nas zonas *MILC*.

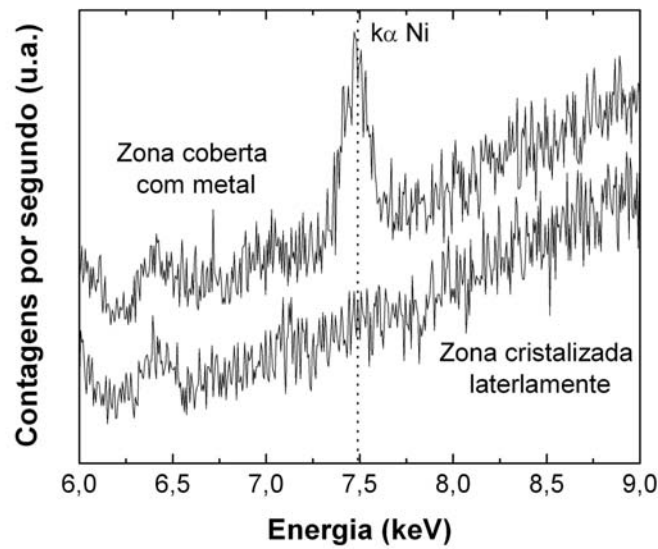


Figura 4.62 – Espectros de *XRF* obtidos nas zonas *MIC* e zonas *MILC*, num filme de silício cristalizado a 550°C com 1 nm de níquel.

Pelo que foi observado no ponto 4.3.3, e nas condições utilizadas nos ensaios de *XRF*, não foi possível distinguir a transição $k\alpha$ do níquel para espessuras médias inferiores a 0,1 nanómetros em filmes de silício com 100 nanómetros. Isto significa que nas zonas *MILC* a contaminação por metal será no máximo 10% do valor para as zonas *MIC*. Foi já observado em outros trabalhos que a fracção atómica de níquel incorporada nas regiões *MILC* situa-se entre cerca de 0,02 e 0,08%, para uma espessura de 5 nanómetros de níquel nas zonas *MIC*, onde a sua concentração é cerca de 50 vezes superior [44,45].

4.4.3. Efeito da temperatura de cristalização

A influência da temperatura de cristalização no processo *MILC* foi também estudada. Filmes de silício com 80 nanómetros de espessura foram cristalizados a 500, 550 e 600°C usando 1 nanómetro de níquel.

Nos instantes iniciais, a zona *MILC* a 600°C é substancialmente mais extensa, atingindo cerca de 70 micrómetros ao fim de 2 horas, contra os 20 e 5 micrómetros para os

fiomes cristalizados a 550 e 500°C, respectivamente (Figura 4.63 a). Porém, a 600°C, e após 5 horas, a extensão zona MILC pouco aumenta, parecendo saturar. A 550°C, como foi verificado no ponto anterior, após 5 horas existe também um abrandamento do crescimento lateral. No entanto, para 500°C, nem mesmo após 20 horas se detecta qualquer mudança significativa no declive na variação da extensão da zona cristalizada com o tempo, indicando que a razão de crescimento se mantém praticamente inalterada.

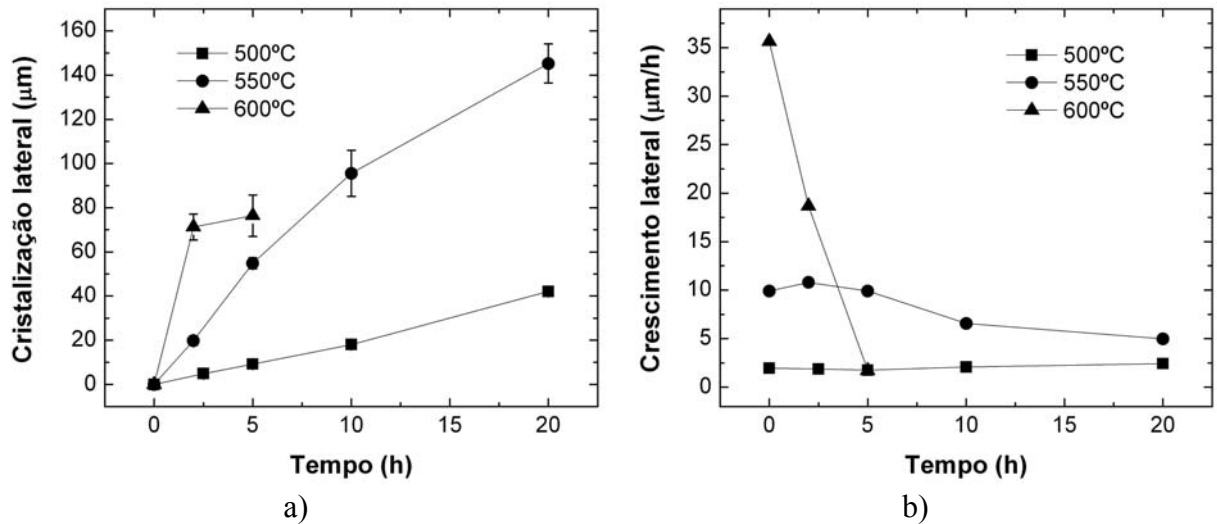


Figura 4.63 - a) Extensão da zona cristalizadas lateralmente em função da temperatura; b) Velocidade de cristalização associada.

A velocidade de cristalização calculada (Figura 4.63 b), mostra que a 600°C esta decresce de um valor superior a 35 $\mu\text{m/h}$ para cerca de metade após 2 horas e para menos de 2 $\mu\text{m/h}$ passadas 5 horas, sendo mesmo inferior à velocidade registada para a amostra cristalizada a 500°C. A tendência parece ser a cristalização lateral acabar por cessar à medida que o tempo avança. Por outro lado, a 500°C a velocidade de cristalização mantém-se praticamente constante no período analisado, entre 2 a 2,5 $\mu\text{m/h}$. O efeito da nucleação de cristais de silício por SPC é reduzido a temperaturas mais baixas, não impedindo a cristalização lateral.

A velocidade de cristalização lateral máxima (inicial), em função do inverso da temperatura, encontra-se representada na Figura 4.64. Os valores determinados obedecem a uma lei tipo Arrhenius, com uma energia de activação de 0,75 eV, próximo do encontrado na literatura [44,53,58]. Estes valores divergem um pouco, devido às diferentes condições de preparação e cristalização das amostras. Porém, a energia de activação para o crescimento no processo de MILC é inferior à determinada para o processo de MIC. Este comportamento advém do facto de ter sido assumida a expressão de MJA para nucleação espontânea para

descrever a fracção cristalina obtida por *MIC*, que pode induzir algum erro nos valores determinados [53].

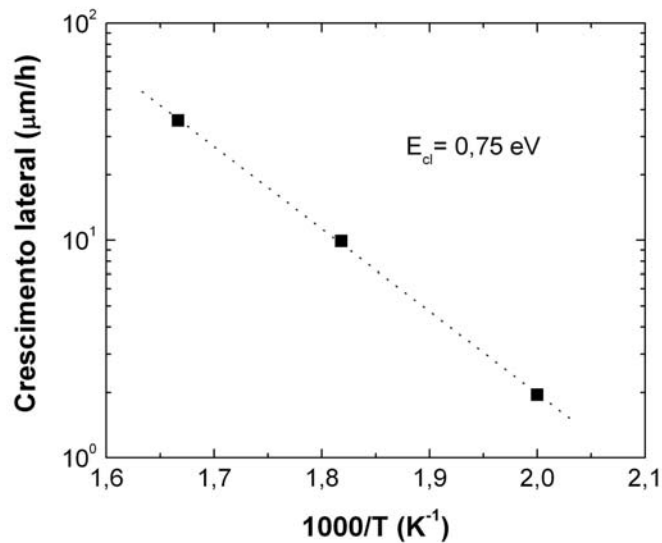


Figura 4.64 – Velocidade de cristalização lateral máxima em função do inverso da temperatura.

4.4.4. Efeito da barreira de óxido

Quando o níquel é depositado sobre o silício, sem a remoção da camada de óxido, verificou-se que a cristalização por *MIC* é retardada por necessidade de difusão do metal através do óxido. O mesmo efeito foi estudado para o processo de *MILC*. Utilizou-se uma amostra de 80 nanómetros de silício amorfo (com e sem óxido nativo) com uma camada de 5 nanómetros de níquel, tendo os filmes sido cristalizados a 550°C numa atmosfera de azoto.

A extensão das zonas cristalizadas lateralmente encontra-se representada na Figura 4.65 a). Observa-se uma ligeira diferença nas primeiras horas, onde a velocidade de cristalização é aproximadamente constante, com a zona cristalizada na amostra com óxido nativo a ser ligeiramente inferior. No entanto, ao fim de 20 horas, a sua dimensão é menor quando óxido nativo não está presente.

A extensão cristalizada aumenta quase linearmente até as 5 horas, afastando-se dessa linearidade para tempos de cristalização superiores. Tal como foi já verificado, isto significa que a velocidade da cristalização não apresenta grande variação até às 5 horas de processo, começando depois a decrescer, como mostra a Figura 4.65 b). A velocidade de cristalização é maior durante a fase inicial, nos filmes sem óxido nativo, atingindo um valor máximo perto dos 12 µm/h, enquanto na presença da barreira de óxido, e nesta fase, é pouco superior a 10 µm/h. As variações, em ambos os casos, são relativamente pequenas. Após 5 horas as velocidades de cristalização aproximam-se, com um valor a rondar os 6,5 e 6 µm/h, sendo que a partir desse momento é superior na amostra com óxido nativo. A presença da camada de

óxido entre o silício e o metal reduz a nucleação de NiSi_2 , controlando a quantidade de metal nas zonas *MIC*. Prevê-se que o fenómeno responsável pela diminuição menos acentuada da velocidade de cristalização lateral na presença de uma barreira de óxido seja o mesmo do já explicado quando se reduz a espessura de níquel.

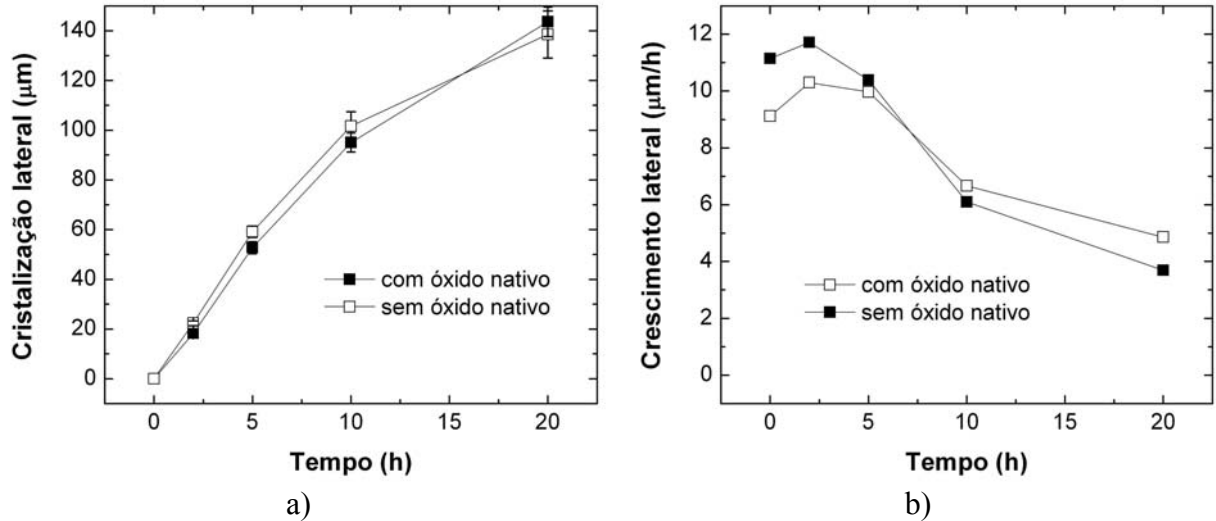


Figura 4.65 - a) Extensão da zona cristalizada lateralmente em função da existência da barreira de óxido; b) velocidade de cristalização associada.

4.5. Resumo dos resultados obtidos

A utilização de substratos de vidro não conduz a diferenças significativas na estrutura e morfologia de filmes de silício policristalino depositados por *LPCVD*, comparativamente aos produzidos sobre silício oxidado. Com base neste facto, no decorrer deste trabalho foi utilizado o vidro *Corning 1737* como substrato. Porém, a temperatura máxima de processamento ficou limitada a 650°C .

No que diz respeito à deposição por *LPCVD*, silício policristalino de qualidade electrónica foi obtido acima de 625°C . A redução da pressão de deposição contribui também para a melhoria das propriedades dos filmes depositados. Porém, as propriedades estruturais e eléctricas dependem fortemente da temperatura, que aliado à limitação imposta pela utilização de substratos de vidro, condiciona a aplicabilidade desta técnica na produção de dispositivos em substratos de baixo custo.

A cristalização de silício amorfo por *SPC* permitiu a obtenção de filmes policristalinos com propriedades estruturais e eléctricas melhoradas, comparativamente aos depositados por *LPCVD*. Desde logo a rugosidade é menor, facto importante na aplicação, por exemplo, a *TFTs*. A melhoria da qualidade cristalina é também uma evidência, com reflexos na condutividade eléctrica, onde o regime de condução por estados localizados é menos influente. De salientar que isto é conseguido reduzindo a temperatura de processamento

abaixo de 600°C. Porém, esta técnica tem como inconveniente o aumento significativo do tempo de processo.

A melhoria da qualidade do silício policristalino obtido por cristalização é conseguida pela técnica de *MIC* na presença de níquel. O tamanho de grão pode superar 1 micrómetro, com a qualidade cristalina a ser bastante melhorada. A ausência do regime de condução eléctrica por estados localizados confirma isso mesmo. Facto relevante é que o tempo e temperatura de processamento podem ser reduzidos em mais de 20 horas e 100°C, respectivamente, comparativamente à cristalização por *SPC*. O tamanho de grão final é, essencialmente, dependente da razão metal/silício e temperatura de recozimento, aumentando para espessuras de metal e temperaturas menores, por redução da nucleação dos silicetos responsáveis pela cristalização.

Na Figura 4.66 é mostrada a comparação da parte imaginária da função dieléctrica (ϵ_2) e condutividade eléctrica de amostras de silício policristalino obtido por *LPCVD*, *SPC* e *MIC* a uma temperatura de 625°C, 575°C e 500°C, respectivamente. É notório que o valor de ϵ_2 é superior em filmes cristalizados, estando bem definidos os pontos críticos para a amostra obtida por *MIC*, consequência do maior tamanho de grão. A condutividade em função da temperatura mostra a diminuição da influência do regime de condução por salto no silício policristalino obtido por cristalização.

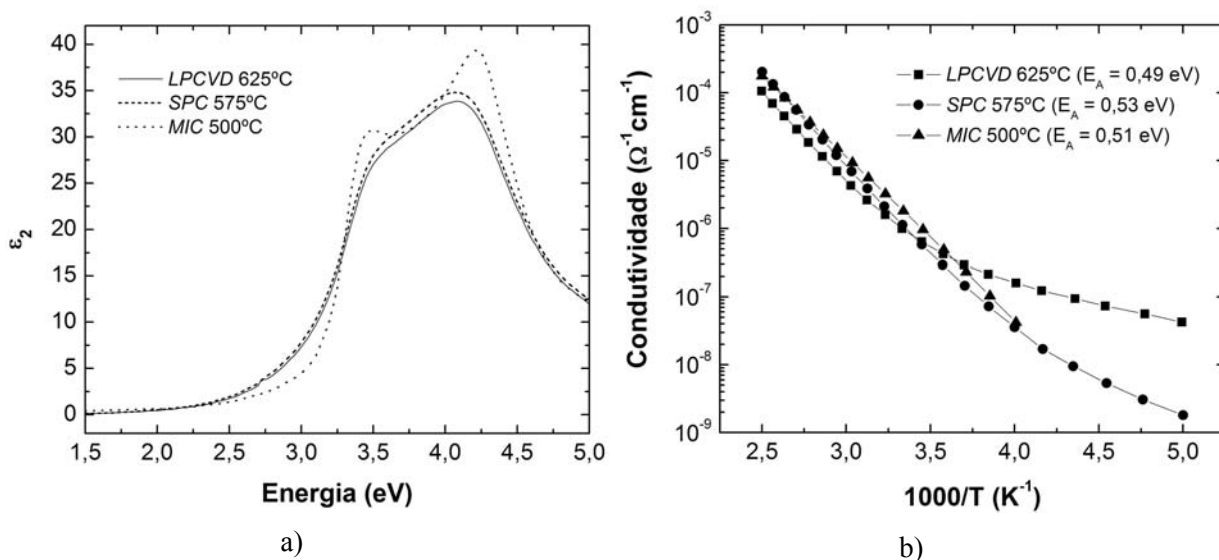


Figura 4.66 – Comparação de resultados para filmes finos de silício policristalino obtidos por *LPCVD*, *SPC* e *MIC*: a) parte imaginária da função dieléctrica e b) condutividade eléctrica em função da temperatura.

O grande inconveniente do processo *MIC* é a contaminação por metal, que depende da razão inicial entre as espessuras de níquel e silício. Isso mesmo foi verificado por *RBS*, *AES* e *XRF*. A presença de metal degrada as propriedades eléctricas, sendo necessário reduzi-la ao

mínimo. Visando esse objectivo, demonstrou-se a possibilidade de cristalizar o silício amorfo a 500°C usando uma espessura média de níquel de 0,05 nanómetros. Espessuras menores são impossíveis de controlar pela técnica de evaporação de metal usada. A utilização de uma barreira de óxido entre o silício amorfo e o níquel revelou-se como uma alternativa no controlo da incorporação de metal nos filmes cristalizados.

Facto relevante neste trabalho foi a utilização da elipsometria para detecção de metal em filmes de silício policristalino obtidos por MIC. A introdução de uma referência de níquel num modelo *BEMA* modificado permitiu detectar variações na sua fracção volúmica, em função da razão metal/silício inicial. Além de uma melhoria significativa no ajuste dos resultados experimentais, é relevante a relação linear existente entre os valores obtidos por elipsometria e *RBS*.

A contaminação por metal pode ser reduzida em filmes cristalizados por *MILC*. Foi verificado que a concentração de níquel é, pelo menos, dez vezes menor comparativamente às zonas cristalizadas por *MIC*. Esta técnica envolve a migração lateral das cristalites de NiSi₂ com as faces <111> orientadas paralelamente à superfície. A velocidade de crescimento lateral diminui com o tempo, devido à nucleação de cristalites de silício por *SPC*. A extensão das zonas cristalizadas revelou-se assim altamente dependente da temperatura. Por exemplo, a 600°C a velocidade de crescimento é mais de três vezes superior à conseguida a 550°C, mas devido ao processo concorrente de *SPC*, o crescimento lateral praticamente cessa passadas 5 horas. Por outro lado, a 500°C a velocidade de crescimento lateral é mais baixa mas a inexistência de nucleação por *SPC* permite que esta se mantenha constante.

4.6. Referências

- [1] <http://www.corning.com>
- [2] D. Bruggemann, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 24 (1935) 636-664
- [3] D. Aspnes, J. Theeten, F. Hottier, *Physical Review B*, 20 (1979) 3292-3302
- [4] B. Bagley, D. Aspnes, A. Adams, C. Mogab, *Applied Physics Letters*, 38 (1981) 56-58
- [5] G. Jellison, Jr., M. Chisholm, S. Gorbalkin, *Applied Physics Letters*, 62 (1993) 3348-3350
- [6] P. Petrik, M. Fried, T. Lohner, R. Berger, L. Biro, C. Schneider, J. Gyulai, H. Ryssel, *Thin Solid Films*, 313-314 (1998) 259-263
- [7] P. Petrik, T. Lohner, M. Fried, L. Biro, N. Khanh, J. Gyulai, W. Lehnert, C. Schneider, H. Ryssel, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 1734-1742
- [8] M. Hirose, M. Taniguchi, Y. Osaka, *Journal of Applied Physics*, 50 (1979) 377-382
- [9] K. Zellama, P. Germain, S. Squelard, J. C. Bourgoin, *Journal of Applied Physics*, 50 (1979) 6995-7000

- [10] M. Miyasaka, T. Nakazawa, W. Itoh, L. Yudasaka, H. Ohshima, *Journal of Applied Physics*, 74 (1993) 2870-2885
- [11] N. Lu, C. Lu, M. Lee, C. Shih, C. Wang, W. Reuter, T. Sheng, *Journal of Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, 131 (1984) 897-902
- [12] H. Wee, C. Lee, S. C. Shin, *Thin Solid Films*, 376 (2000) 38-46
- [13] A. Fontcuberta i Morral, P. Roca i Cabarrocas, C. Clerc, *Physical Review B*, 69 (2004) 125307
- [14] S. Bouladakis, S. Logothetidis, S. Ves, *Journal of Applied Physics*, 72 (1992) 3648-3658
- [15] R. Collins, A. Ferlauto, G. Ferreira, C. Chen, J. Koh, R. Koval, Y. Lee, J. Pearce, C. Wronski, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 78 (2003) 143-180
- [16] A. Borghesi, M. Giardini, M. Marazzi, A. Sassella, G. De Santi, *Applied Physics Letters*, 70 (1997) 892-894
- [17] P. Giri, S. Tripurasundari, G. Raghavan, B. Panigrahi, P. Magudapathy, K. Nair, A. Tyagi, *Journal of Applied Physics*, 90 (2001) 659-669
- [18] M. Hatalis, D. Greve, *Journal of Applied Physics*, 63 (1988) 2260-2266
- [19] C. Hong, C. Park, H. Kim, *Journal of Applied Physics*, 71 (1992) 5427-5432
- [20] K. Nakazawa, *Journal of Applied Physics*, 69 (1991) 1703-1706
- [21] J. Bloem, *Journal of Crystal Growth*, 50 (1980) 581-604
- [22] R. Iverson, R. Reif, *Journal of Applied Physics*, 62 (1987) 1675-1681
- [23] U. Koster, *Physica Status Solidi A*, 48 (1978) 313-321
- [24] C. Spinella, S. Lombardo, F. Priolo, *Journal of Applied Physics*, 84 (1998) 5383-5414
- [25] D. Kashchiev, *Surface Science*, 14 (1969) 209-220
- [26] K. Nakazawa, K. Tanaka, *Journal of Applied Physics*, 68, 3 (1990) 1029-1032
- [27] S. Gall, M. Muske, I. Sieber, O. Nast, W. Fuhs, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299-302 (2002) 741-745
- [28] K. Andrade, J. Jang, B. Y. Moon, *Journal of the Korean Physical Society*, 39 (2001) 376-381
- [29] S. Lee, Y. Jeon, S. Joo, *Applied Physics Letters*, 66 (1995) 1671-1673
- [30] S. Yoon, S. Park, K. Kim, J. Jang, *Thin Solid Films*, 383 (2001) 34-38
- [31] Y. Masaki, S. Nonomura, T. Kurokawa, T. Sakimoto, H. Kawai, R. Gibson, D. Jones, *Journal of Applied Physics*, 77 (1995) 2474-2478
- [32] C. Doland, R. Nemanich, *Journal of Materials Research*, 5 (1990) 2854-2864
- [33] K. Holloway, R. Sinclair, *Journal of Applied Physics*, 61 (1987) 1359-1364
- [34] I. Raaijmakers, A. Reader, P. Oosting, *Journal of Applied Physics*, 63 (1988) 2790-2795
- [35] S. Lee, B. Lee, T. Kim, S. Joo, *Journal of Applied Physics*, 85 (1999) 7180-7184

- [36] Y. Wang, O. Awadelkarim, *Applied Physics A*, 70 (2000) 587–590
- [37] R. Wang, P. Du, G. Shen, W. Weng, G. Han, *Thin Solid Films*, 422 (2002) 225–229
- [38] J. Klein, J. Schneider, M. Muske, S. Gall, W. Fuhs, *Thin Solid Films*, 451–452 (2004) 481–484
- [39] D. Kim, M. Gowtham, M. Shim, J. Yi, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 7 (2004) 433–437
- [40] F. Quli, J. Singh, *Materials Science and Engineering B*, 67 (1999) 139–144
- [41] L. Hultman, A. Robertson, H. Hentzell, I. Engstrom, P. Psaras, *Journal of Applied Physics*, 62 (1987) 3647-3655
- [42] S. Yoon, J. Oh, C. Kim, J. Jang, *Solid State Communications*, 106 (1998) 325-328
- [43] C. Cheng, V. Poon, C. Kok, M. Chan, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 50 (2003) 1467-1474
- [44] M. Wong, Z. Jin, G. Bhat, P. Wong, H. Kwok, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 47 (2000) 1061-1067
- [45] M. Wang, M. Wong, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 48 (2001) 1655-1660
- [46] Z. Jin, G. Bhat, M. Yeung, H. Kwok, M. Wong, *Journal of Applied Physics*, 84 (1998) 194-197
- [47] J. Jang, S. Park, K. Kim, B. Cho, W. Kwak, S. Yoon, *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 3099-3101
- [48] C. Hayzelden, J. Bastone, *Journal of Applied Physics*, 73 (1993) 8279-8289
- [49] A. Joshi, T. Krishnamoham, K. Saraswat, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 175-181
- [50] C. Yu, H. Lin, S. Cheng, L. Chen, *Applied Physics Letters*, 82 (2003) 1857-1859
- [51] S. Yoon, S. Park, K. Kim, J. Jang, C. Kim, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 609-611
- [52] J. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon, Nova Iorque, 1975
- [53] L. Lam, S. Chen, D. Ast, *Applied Physics Letters*, 74 (1999) 1866-1868
- [54] H. Águas, V. Silva, E. Fortunato, S. Lebib, P. Roca i Cabarrocas, I. Ferreira, L. Guimarães, R. Martins, *Japanese Journal of Applied Physics*, 42 (2003) 4935-4942
- [55] W. Sohn, J. Choi, K. Kim, J. Oh, S. Kim, J. Jang, *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 4326-4331
- [56] K. Kim, J. Oh, E. Kim, J. Janga, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 22 (2004) 2469-2472
- [57] C. Yuen, M. Poon, W. Chan, *Journal of Applied Physics*, 92 (2002) 6291-6295

[58] M. Qin, M. Poon., L. Fan, M. Chan, C. Yuen, W. Chan, *Thin Solid Films*, 406 (2002) 17–22

[59] T. Chang, C. Lin, Y. Chang, C. Tseng, F. Chu, H. Cheng, L. Choub, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003) 494-497

5. Dielétricos de elevada permitividade

O funcionamento de um transistor de efeito de campo, como no caso de um *TFT*, encontra-se dependente não apenas do material semiconductor, mas também do isolante utilizado como dielétrico de porta. A existência de defeitos na interface entre os dois materiais, bem como no próprio dielétrico, condiciona negativamente o desempenho do dispositivo, afectando, por exemplo, a mobilidade de efeito de campo, a corrente no estado *off* e a estabilidade.

Os dielétricos normalmente utilizados em *TFTs* são o nitreto de silício (Si_3N_4), quando o semiconductor é o silício amorfo [1,2], e também o óxido de silício (SiO_2), no caso do silício policristalino [3,4]. A maturidade tecnológica na deposição destes materiais, desde há muito utilizados no campo da microelectrónica, e os bons resultados conseguidos ao nível de isolamento eléctrico e propriedades de interface sustentam esta opção, nomeadamente para a tecnologia baseada no silício. Porém, nos últimos anos, uma nova classe de dielétricos suscitou o interesse de investigadores e indústria: os dielétricos de elevada permitividade. Apesar de terem sido pensados para substituir o SiO_2 na tecnologia *CMOS*, neste trabalho é experimentada a sua utilização em *TFTs* de silício policristalino. De modo a tornar este esforço mais abrangente, foram utilizadas técnicas que possibilitam a deposição a baixa temperatura, pensando na aplicação destes materiais também na tecnologia emergente dos *TFTs* de óxidos semicondutores [5].

Este capítulo é assim dedicado ao estudo da influência das condições de processamento de um dielétrico de elevada permitividade, nomeadamente o óxido de háfnio (HfO_2), nas suas propriedades estruturais, morfológicas e eléctricas.

5.1. Interesse pelos dielétricos de elevada permitividade

Desde a massificação da produção de transístores de efeito de campo, há cerca de 50 anos, o silício foi sempre considerado como o material semiconductor de referência. Consequentemente, o dielétrico mais utilizado neste tipo de dispositivos tem sido o óxido de silício (SiO_2). Esta preferência é explicada pela interface quase perfeita existente entre ambos quando o óxido é obtido termicamente. Isto acontece porque o seu crescimento ocorre “dentro” do silício e à custa do consumo do mesmo, com a densidade de estados de interface resultante a situar-se, tipicamente, na ordem de 10^{10}cm^{-2} . Além disso, o SiO_2 é um excelente

isolante (hiato a rondar 9 eV) e com elevado campo eléctrico de ruptura, superior a 10 MV.cm⁻¹ [6].

Apesar destes atributos, o constante aumento da capacidade de integração, requerida para a melhoria da velocidade e densidade dos circuitos integrados, levou à diminuição da dimensão dos transístores usados na tecnologia *CMOS*. Isto obrigou a que a espessura do dieléctrico de porta nestes dispositivos diminuísse também. Contudo, quando esta atinge valores extremamente pequenos, a fiabilidade dos dispositivos é afectada. Como mostra a Tabela 5.I, as previsões para a espessura do dieléctrico nas próximas gerações de transístores obrigará a uma redução tal que o uso de espessuras tão finas de SiO₂ será impossível. A esse nível, ocorre um aumento exponencial da corrente de túnel através do dieléctrico, e consequente dissipação de calor, além de perdas no ganho dos transístores. Como exemplo, diminuindo a espessura de 3,5 para 1,5 nanómetros, é previsível que a densidade de corrente de fuga de porta que atravessa o dieléctrico de porta aumente de 10⁻¹² A.cm⁻² para 10 A.cm⁻², quando o transístor opera a 1 V [7]. Foi experimentalmente verificado que estas previsões se aproximam do que acontece em dispositivos reais. [8].

A resolução deste problema passa pela utilização de um dieléctrico alternativo com uma espessura maior, de modo a reduzir a densidade de corrente que o atravessa, mas que mantenha o valor de capacidade por unidade de área, o que só é possível se este tiver uma permitividade (constante dieléctrica - ϵ_r) maior que o SiO₂. A lei de *Moore* (a duplicação da capacidade de integração a cada 18 meses) depende assim destes materiais.

Tabela 5.I – Evolução da espessura do dieléctrico de porta e previsão da Intel® para a introdução de materiais de elevada permitividade [9,10].

Processo	P856	P858	Px60	P1262	P1264	P1266	P1268	P1270
Produção	1997	1999	2001	2003	2005	2007	2009	2011
Geração	250 nm	180 nm	130 nm	90 nm	65 nm	45 nm	32 nm	22 nm
Espessura SiO ₂	3,2 nm	2 nm	1,5 nm	1,2 nm	1,2 nm	→		<0,8 nm
Dieléctrico	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	Elev. ϵ_r	Elev. ϵ_r	Elev. ϵ_r
Eléctrodo de porta	Poli-Si	Poli-Si	Poli-Si	Poli-Si	Poli-Si	Metal	Metal	Metal

5.2. Aplicação em TFTs

O interesse nesta classe de materiais surgiu da necessidade de ter um dieléctrico que permitisse o aumento da capacidade de integração na tecnologia *CMOS*, sem comprometer ao funcionamento dos transístores. Porém, outras aplicações podem ser equacionadas, em dispositivos diferentes, onde o uso de SiO₂ não apresente as vantagens já mencionadas.

5.2.1. Aplicação a *TFTs* de silício policristalino

Como referido anteriormente, a diminuição da temperatura à qual é obtido o silício policristalino é essencial para que seja possível a sua utilização em substratos de baixo custo, ponto fulcral visando a produção em larga escala de dispositivos tendo por base este material. Sendo o SiO_2 o dieléctrico de referência utilizado em *TFTs* de silício policristalino, o seu crescimento por via térmica na gama de temperaturas compatíveis com substratos de baixo custo não é viável. Neste caso, o SiO_2 é normalmente depositado por *CVD* [11,12], que apesar de permitir a formação de um bom isolante e uma boa interface com o silício policristalino, não iguala o desempenho do SiO_2 crescido termicamente.

A utilização de dieléctricos de alta permitividade pode ser encarada como uma alternativa. Estes dispositivos podem ser utilizados tanto nos pixéis de *AMLCDs* como nos circuitos de endereçamento [13]. Os *TFTs* dos pixéis necessitam de operar a tensões mais elevadas, mas com baixa corrente de porta (que atravessa o dieléctrico), de modo a controlar a orientação do cristal líquido. Por outro lado, para os circuitos de endereçamento são necessários *TFTs* a operar a tensões menores mas com correntes de dreno superiores, com uma tensão limiar de abertura (V_T) baixa. A utilização de dieléctricos de alta permitividade permite obter uma capacidade por unidade de área superior, reduzindo simultaneamente o valor de V_T e a corrente de porta, uma vez que espessuras maiores podem ser usadas. Além disso, a maior capacidade por unidade de área permite também compensar o efeito dos estados de interface.

5.2.2. Aplicação a *TFTs* de óxidos semicondutores

Ao longo das últimas décadas os óxidos condutores foram utilizados como eléctrodos em inúmeros dispositivos, tirando partido da boa condução eléctrica quando não estequiométricos. Apesar de apresentarem uma resistividade cerca de duas ordens de grandeza superior à dos metais mais condutores, o facto de serem transparentes (conhecidos como *TCOs* – *Transparent Conductive Oxides*) fez com se tornassem insubstituíveis como eléctrodos em células solares ou em mostradores [14,15].

Nos últimos anos o interesse nestes materiais foi renovado ao ser desenvolvida a sua aplicação como verdadeiro material semiconductor, servindo de camada activa em *TFTs*, dando origem à denominada electrónica transparente [5,16,17]. Estes dispositivos apresentam propriedades eléctricas muito interessantes, nomeadamente a mobilidade de efeito de campo, que se situa entre a do silício amorfo e do policristalino [5,16-18]. Devido a este facto, os *TFTs* baseados em óxidos semicondutores surgem como candidatos à substituição do silício amorfo em matrizes activas para mostradores à base de *OLEDs*. Neste tipo de mostradores, os

pixéis são activados por corrente e não por tensão, podendo a utilização de *TFTs* de silício amorfo ser uma limitação, devido à baixa mobilidade dos portadores de carga.

Nos *TFTs* de óxidos não se coloca a questão da excelente qualidade da interface proporcionada pelo SiO_2 , como no caso do silício. Além disso, a temperatura de processamento do dieléctrico pretende-se baixa, uma vez que estes dispositivos são considerados para utilização em substratos flexíveis. A produção de um isolante de boa qualidade a temperaturas baixas é uma tarefa complicada, o que pode ser resolvido, em parte, com a utilização de espessuras maiores. De modo a não comprometer a capacidade por unidade de área, o uso de dieléctricos de alta permitividade apresenta-se assim como uma alternativa também para estes dispositivos.

Tendo o trabalho apresentado nesta tese sido desenvolvido no seio de um grupo de investigação que tem uma actividade forte na área dos *TFTs* de óxidos semicondutores, e com o intuito de evitar que se tornasse estanque, esta aplicação ajuda a justificar a inserção do estudo de dieléctricos de elevada permitividade nesta tese.

5.3. Requisitos de um dieléctrico

Os requisitos de um material dieléctrico para que seja considerado como opção para a aplicação em transístores, nomeadamente *TFTs*, não se restringem ao valor da permitividade. Nas páginas seguintes são referidas algumas das principais características que devem ser tidas em consideração.

5.3.1. Permitividade

O uso de um dieléctrico com uma permitividade (constante dieléctrica) mais elevada permite manter a capacidade por unidade de área, utilizando uma espessura maior. Contudo, não existem limites bem definidos para determinar quais os que podem ser classificados como dieléctricos de elevada permitividade. Utilizando um material que apresente uma constante dieléctrica entre 12 e 16 é já possível aumentar a sua espessura 3 a 4 vezes relativamente ao SiO_2 , mantendo o valor da capacidade. À partida, não existirá um limite superior, mas alguns problemas foram detectados quando se utilizam materiais com constantes dieléctricas maiores que 25-30 na tecnologia *CMOS*, devido à influência de capacitâncias parasita nas regiões fronteira entre o canal e a fonte/dreno [19-21].

Existe ainda um outro factor que desaconselha a utilização de dieléctricos com permitividade muito elevada. Para a maioria dos óxidos metálicos a constante dieléctrica é inversamente proporcional ao hiato energético. Como será explicado no ponto seguinte, existe

um limite mínimo para este, de modo a ser compatível com a utilização em transístores de efeito de campo.

5.3.2. Hiato energético e desalinhamento de bandas

Uma característica fundamental num dieléctrico é a sua capacidade de isolamento eléctrico. Assim, um requisito chave para estes materiais passa por possuírem um hiato energético elevado. Pode-se desde logo colocar a questão que valor pode ser considerado como limite inferior. Existem materiais com hiatos entre 3 e 4 eV que possuem constantes dieléctricas elevadas, como é o caso do óxido de titânio (TiO_2), com valores acima de 50, dependendo da fase cristalina presente. Porém, materiais com hiatos energéticos nesta gama podem ser também considerados semicondutores, como no caso do próprio TiO_2 [22,23]. Um limite mínimo, obtido do leque de denominados dieléctricos de elevada permitividade que tem merecido mais atenção por parte da comunidade científica, parecer ser 4 eV [24]. Tendo por base a Figura 5.1, isto resulta, normalmente, em constantes dieléctricas abaixo de 30.

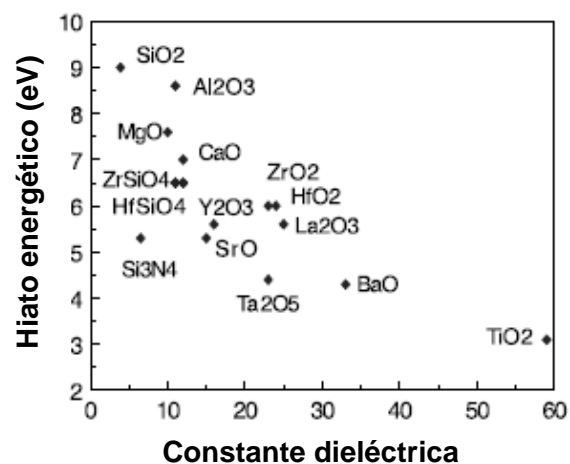


Figura 5.1 – Relação entre o hiato energético e a constante dieléctrica para diferentes materiais considerados como dieléctricos de alta permitividade [25].

O hiato não é, contudo, a única preocupação a ter quando se procura um dieléctrico compatível para aplicação num transístor de efeito de campo. Não menos importante é o alinhamento do fundo da banda de condução entre o semiconductor e o dieléctrico, no caso de um dispositivo tipo n. Na realidade, o que se pretende é que exista um desalinhamento superior a 1 eV, de modo a reduzir a corrente de fuga na porta do transístor [25]. Preferencialmente, uma barreira da mesma ordem de grandeza deverá existir entre o nível de Fermi (ou banda de condução no caso de um semiconductor degenerado) do eléctrodo de porta e a banda de condução do dieléctrico. Para um dispositivo tipo p, o mesmo aplica-se relativamente ao topo da banda de valência. Em alguns casos o desalinhamento poderá ser

favorável numa banda e não o ser na outra, o que ocorre com muita frequência para dielétricos com hiato energético relativamente baixo, como mostra a Figura 5.2. Esse problema não ocorre no SiO_2 , pois um valor a rondar 9 eV é mais que suficiente para garantir um desalinhamento de bandas favorável no caso do silício, e mesmo no caso dos óxidos semicondutores mais comuns.

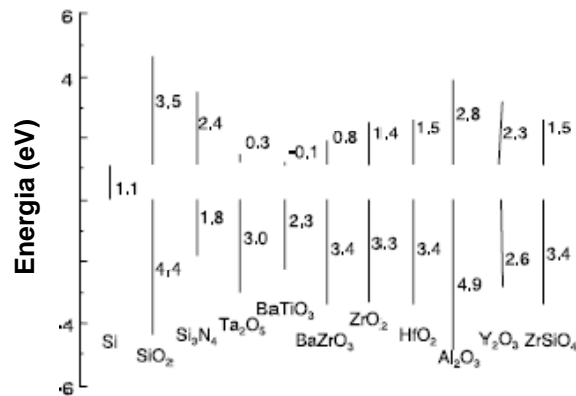


Figura 5.2 – Desalinhamento de bandas entre alguns dielétricos de alta permissividade e o silício [25].

5.3.3. Estabilidade termodinâmica e interfaces

Uma característica desejada para os dielétricos de alta permissividade é a sua estabilidade termodinâmica quando em contacto com o silício. Isto resulta da motivação inicial para o seu estudo: aplicação na tecnologia *CMOS*, onde são utilizadas temperaturas de processamento a rondar os 1000°C . Pretende-se, neste caso, evitar a formação de compostos de interface, com constantes dielétricas menores que diminuam a capacidade por unidade de área [6]. Como exemplo (Figura 5.3), a formação de uma camada interfacial de SiO_x que represente 15% da espessura total de um dielétrico com uma permissividade de 25, pode reduzir este valor para quase metade (equivalente a uma permissividade de 14).



Figura 5.3 – Influência da camada interfacial na constante dielétrica total.

Contudo, a formação da camada interfacial pode ser encarada não apenas como uma desvantagem, mas também como uma oportunidade de reduzir a densidade de defeitos de interface entre o dielétrico e o silício. Uma interface melhor que a existente entre o silício

crystalino e o SiO_2 dificilmente é conseguida, com uma densidade de defeitos a rondar os 10^{10} cm^{-2} . Todos os dieléctricos estudados como possíveis substitutos do SiO_2 na tecnologia *CMOS* apresentam valores uma a duas ordens de grandeza superiores [6,26-28]. Assim, se a formação da camada interfacial, com espessura de alguns nanómetros, resultar num composto amorfo (SiO_x ou silicatos metálicos são os mais comuns), pode contribuir para a obtenção de uma interface de melhor qualidade, uma vez que não existirão fronteiras de grão, texturas e defeitos associados.

O encarar a camada interfacial como uma possível vantagem tem de ser considerada como uma solução de compromisso e temporária na tecnologia *CMOS*, pois o contínuo decréscimo da espessura do dieléctrico de porta será incompatível com a sua formação. Porém, quando se pensa em aplicar estes dieléctricos a *TFTs* de silício policristalino (e mesmo a *TFTs* de óxidos semicondutores) a questão da estabilidade termodinâmica a altas temperaturas não é tão crítica. O objectivo é baixar a temperatura de processamento dos dispositivos, para os tornar compatíveis com uso de substratos de baixo custo. Além disso, a espessura do dieléctrico não atingiu ainda a escala que é utilizada na tecnologia *CMOS*, o que reduz a importância da formação de compostos interfaciais, no que diz respeito à alteração da capacidade.

Uma característica transversal a qualquer aplicação é a estrutura do dieléctrico. Materiais amorfos são preferidos, sendo desejável evitar que os dieléctricos adquiram uma estrutura claramente policristalina, o que pode favorecer a corrente de fuga através das fronteiras de grão e degradação das características de isolante [6,29]. Materiais monocristalinos estão fora de questão, uma vez que na gama de temperatura que se pretende trabalhar não se conhece a capacidade de os depositar.

5.4. Óxido de háfnio como dieléctrico de elevada permitividade

Os materiais considerados como primeiras alternativas ao SiO_2 na tecnologia *CMOS*, foram o oxinitreto de silício (SiO_xN_y) ou multicamadas de SiO_2 e Si_3N_4 [30-32]. A validade destas opções foi suportada pelo facto da presença de pequenas quantidades de azoto na interface com o silício ajudar a diminuir a densidade de defeitos [33,34]. Além disso, verificou-se igualmente a manutenção de uma baixa densidade de corrente de porta e uma maior resistência à difusão de elementos provenientes do material utilizado como contacto de porta [34]. Porém, esta solução permite aumentar apenas ligeiramente a espessura do dieléctrico de porta, uma vez que a constante dieléctrica do nitreto de silício é cerca de 7, não sendo considerada uma solução efectiva.

Os materiais mais promissores como dieléctricos alternativos são os óxidos metálicos. Devido à conjugação de alguns dos requisitos principais, o óxido de tântalo (Ta_2O_5) [35,36], óxido de alumínio (Al_2O_3) [37,38], óxido de titânio (TiO_2) [39,40], óxido de ítrio (Y_2O_3) [41,42], óxido de lantânio (La_2O_3) [43,44], óxido de háfnio (HfO_2) [45,46] e óxido de zircónio (ZrO_2) [47,48] têm sido considerados como opções válidas, encontrando-se, por isso, entre os materiais mais estudados para esta aplicação. Além de óxidos simples, têm sido também considerados como dieléctricos alternativos óxidos compostos ou silicatos, à base de háfnio e zircónio, por exemplo [49-51].

Tabela 5.II – Resumo de algumas características relevantes de óxidos simples considerados como dieléctricos de elevada permissividade.

Dieléctrico	Constante dieléctrica	Hiato Energético (eV)	Desalinhamento da banda de condução (eV)	Desalinhamento da banda de valência (eV)
SiO₂	3,9	9	3,5	4,4
Al₂O₃	9	8,8	2,8	4,9
HfO₂	25	6	1,5	3,4
La₂O₃	30	5,7	2,4	2,2
Ta₂O₅	26	4,4	0,3	3
TiO₂	40-80	3,3	1,1	1,1
Y₂O₃	15	5,8	2,3	2,6
ZrO₂	24	5,8	3,3	1,4

A abordagem a dieléctricos de elevada permissividade no decorrer deste trabalho, visou, como foi já referido, a sua aplicação não apenas em *TFTs* de silício policristalino, mas também criar uma base para futura aplicação em *TFTs* de óxidos semicondutores. De entre o leque de materiais possíveis, foram preferidos os óxidos simples, tendo a escolha recaído especificamente sobre o óxido de háfnio (HfO_2). Foram também estudados outros como o Al_2O_3 , o Si_3N_4 , SiO_2 , o TiO_2 , Ta_2O_5 e o ZrO_2 . Contudo, visto o contexto desta tese centrar-se no silício policristalino, pensa-se que uma descrição do trabalho desenvolvido em todos estes materiais seria desajustada em relação ao objectivo principal.

O óxido de háfnio (HfO_2) foi um dos materiais que mais atenção centrou quando se percebeu a necessidade de substituir o SiO_2 na tecnologia *CMOS*. Isto deveu-se, essencialmente, ao facto de possuir uma constante dieléctrica a rondar os 25 e de, teoricamente, ser estável em contacto com o silício [52,53]. Na realidade, verificou-se posteriormente que ocorria a formação de compostos interfaciais (silicatos ou mesmo SiO_x) em determinadas condições de processamento [24,54-56]. Porém, e mesmo assim, este

material foi intensamente estudado pois a formação da camada interfacial, desde que controlada, pode aumentar a resistividade e melhorar a qualidade da interface, sem perdas significativas na permitividade.

No que diz respeito ao hiato energético, o valor para o HfO_2 situa-se próximo de 6 eV [57,58]. O desalinhamento de bandas com o silício é superior a 1 eV, tanto na banda de condução como na de valência, o que torna este material utilizável tanto em transístores tipo n como tipo p. Este desalinhamento favorável mantém-se também no caso de óxidos semicondutores [59].

A única desvantagem do HfO_2 parece residir na possibilidade de apresentar uma estrutura policristalina quando processado a baixa temperatura, incluindo à temperatura ambiente, dependendo da técnica de deposição. A fase estrutural mais comum é a monoclinica [60], podendo ocorrer também a fase ortorrômbica [61] e a metaestável tetragonal, que pode ser estabilizada até à temperatura ambiente por tensões internas nos filmes [62]. Mesmo quando da deposição resulta uma estrutura amorfa, o HfO_2 cristaliza a temperaturas que rondam 500°C [46,63].

5.5. Deposição de dielétricos de elevada permitividade

A deposição de dielétricos de elevada permitividade pode ser feita recorrendo tanto a técnicas químicas como físicas. No que diz respeito às primeiras, a preferência tem recaído sobre a deposição de camadas atômicas (*ALD – atomic layer deposition*) [45,64] e a deposição química de vapores de organo-metálicos (*MOCVD – metal organic chemical vapor deposition*) [65,66]. Estas técnicas permitem obter filmes finos densos, com boa estequiometria e capacidade isolante, uma vez que o crescimento é controlado camada a camada. A primeira é normalmente utilizada para crescimento de camadas muito finas e consiste na injeção pulsada do precursor na câmara de reacção. Alternadamente, é injectado azoto para remover os produtos de reacção e o precursor que não reagiu. Os precursores normalmente utilizados não são orgânicos, reagindo com a superfície, sendo a taxa e mecanismo de deposição altamente dependentes da preparação e temperatura do substrato. A *MOCVD* recorre a precursores orgânicos, cuja decomposição é feita por efeito da temperatura. Os produtos de reacção condensam então no substrato, não sendo este processo tão dependente das condições da superfície como a *ALD*. Porém, de modo a eliminar o carbono existente nos precursores utilizados são necessárias temperaturas mais elevadas, normalmente acima de 500°C , comparativamente a $300\text{-}350^\circ\text{C}$ no caso da *ALD* [67]. Assim, a formação de camadas interfaciais com o substrato (silício neste caso) é inevitável. Além disso, existe a possibilidade de contaminação por elementos ou compostos existentes nos precursores.

No que diz respeito às técnicas físicas, a pulverização catódica [68,69] e a evaporação térmica [60,70] podem ser uma alternativa para a deposição de dielétricos de alta permissividade. Para as aplicações na tecnologia *CMOS*, estas técnicas não foram consideradas de forma efectiva, essencialmente devido à elevada densidade de defeitos de interface induzida, bem como a fraca capacidade de cobertura de desníveis (*step-cover*). Porém, a possibilidade de processamento a baixa temperatura, torna-as interessantes para aplicações em *TFTs*, nomeadamente quando se pretende utilizar substratos de baixo custo. Além disso, parece ser a única alternativa para dispositivos à base de óxidos semicondutores inteiramente processados à temperatura ambiente. Uma outra vantagem das técnicas físicas é a possibilidade de depositar praticamente todo o tipo de materiais. Neste trabalho foi esta a abordagem escolhida, tendo sido utilizada a pulverização catódica por rádio-frequência assistida por magnetron, técnica já descrita no capítulo 3.

5.6. Óxido de háfio depositado por pulverização catódica

A deposição de óxido de háfio por pulverização catódica foi efectuada partindo de alvos cerâmicos com 3 polegadas, cerca de 7,5 centímetros, com uma pureza de 99,95%. Tal foi feito num sistema *Pfeiffer Classic 500* existente na câmara limpa do CEMOP/UNINOVA, que contém um magnetron de pulverização catódica e um evaporador por feixe de electrões. A pressão base de descontaminação rondou os 5×10^{-4} Pa. Os parâmetros de deposição usados como variáveis foram a pressão e a razão de fluxo entre os gases de processo (oxigénio e árgon num fluxo total de 110 sccm). Os substratos utilizados foram silício cristalino e vidro. Foi também estudado o efeito do tratamento térmico pós deposição a diferentes temperaturas. A Tabela 5.III resume as condições de preparação das amostras.

Tabela 5.III – Condições experimentais utilizadas no processamento de dielétricos por pulverização catódica.

Razão fluxo O ₂ /Ar	Pressão de deposição (Pa)	Tratamento térmico (°C)
0 < R < 0,5	0,2 < p < 2	100 < T < 500

5.6.1. Influência da razão oxigénio/árgon

O estudo da influência da razão de fluxo entre o oxigénio (O₂) e o árgon (Ar) foi feito em amostras depositadas a uma pressão de 2 Pa, aplicando ao alvo uma potência de 200W (densidade de potência de 4,53 W/cm²).

A razão de deposição de filmes obtidos por pulverização catódica decresce com a introdução de oxigênio. Este efeito deve-se ao menor raio iônico deste quando comparado com o argon, o que reduz a secção transversal de impacto. Após uma faixa em que a razão de deposição se mantém estável, esta volta a diminuir para fluxos de oxigênio mais altos, devido ao aumento do bombardeamento do substrato por iões negativos de oxigênio, formados junto ao alvo [60,71].

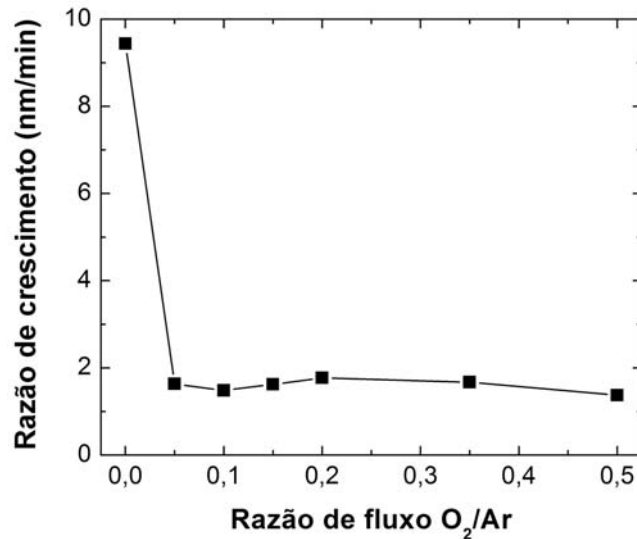


Figura 5.4 – Variação da razão de crescimento em função da razão de fluxo O₂/Ar de óxido de háfnio depositado por pulverização catódica.

5.6.1.1. Estrutura e morfologia

Os filmes de óxido de háfnio depositados por pulverização catódica apresentam uma estrutura microcristalina, como é perceptível nos difractogramas de XRD. São perfeitamente visíveis 3 picos para posições angulares de 2θ a rondar $28,7^\circ$, $31,8^\circ$ e $34,7^\circ$, associados aos planos (-111), (111) e (020) da fase monoclinica, respectivamente [72]. Esta é a fase de baixa temperatura mais comum. Porém, a amostra depositada sem oxigênio apresenta uma estrutura diferente. Pela observação do difractograma, uma de três coisas (ou mesmo a três em simultâneo) pode ter ocorrido: i) a orientação preferencial de crescimento é diferente, aparecendo dois picos intensos, que podem estar relacionados com os planos (020), (200) e (021) da fase monoclinica; ii) o pico situado por volta de 35° pode estar associado a háfnio metálico [60]; iii) poderão estar presentes as fases ortorrômbica e/ou tetragonal, para as quais pode também ocorrer difracção para valores de 2θ a rondar 35° . Esta suspeita é fundamentada pelo aparecimento de um pequeno pico por volta de 30° que é associado a estas duas fases, que, apesar de não previstas em condições de equilíbrio à temperatura ambiente, podem ocorrer, dependendo das condições de processamento, sendo mais comuns em filmes depositados por ALD [73-75].

Facto relevante é também a aparente transição estrutural observada para razões de fluxo oxigénio/árgon acima de 0,15 – 0,2, onde se verifica uma intensificação da reflexão pelos planos (-111), ao contrário do que acontece para 0,05 e 0,1, onde a intensidade relativa dos picos presentes segue o padrão de difracção para a fase monoclinica [76]. O aumento da razão de oxigénio, faz aumentar o número de iões negativos (O^{2-} , O^-) que bombardeiam o filme em crescimento, podendo fornecer a energia necessária para formar uma estrutura texturada. Estes iões reflectidos no alvo possuem uma maior energia do que as espécies pulverizadas e são responsáveis por arranjos estruturais nos filmes depositados. [77-79].

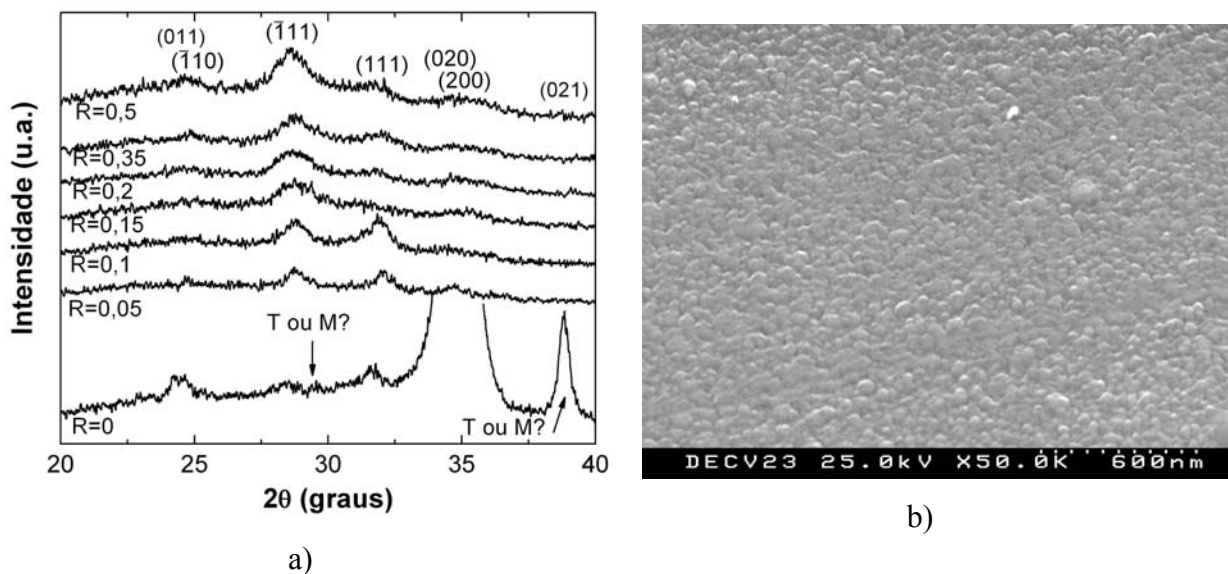


Figura 5.5 – a) Difractogramas de XRD para amostras depositadas com diferentes razões de O_2/Ar , b) Imagem de SEM para um filme depositado com uma razão de fluxo de 0,2.

A elipsometria espectroscópica foi também utilizada no estudo destes dielétricos. Ao contrário do que foi feito no capítulo anterior para o silício policristalino, onde se utilizou a teoria *BEMA*, neste caso a simulação da função dielétrica do material foi feita recorrendo a uma fórmula de dispersão. A deposição por pulverização catódica, dependendo das condições utilizadas, pode resultar em filmes não estequiométricos. Significa isto que o uso de referências conduz a uma modelação insatisfatória dos dados experimentais. As diferentes fórmulas de dispersão que têm sido utilizadas na modulação de materiais dielétricos [80,81] foram, na sua grande maioria, desenvolvidas para materiais com estrutura amorfa. A sua aplicação a filmes policristalinos, e por vezes não estequiométricos, levanta algumas dificuldades, havendo necessidade de introduzir algumas modificações. Porém, a função dielétrica em estruturas nanocristalinas, onde a ordem estrutural a longa distância não é significativa, podem, em alguns casos, ser descritas pelas fórmulas de dispersão desenvolvidas para materiais amorfos [82,83].

Para o estudo do óxido de háfnio os resultados experimentais foram obtidos entre 1,5 e 6 eV. Isto significa que o hiato energético encontra-se dentro da gama de medida. De modo a considerar o aumento da absorção para energias superiores à do hiato energético foi escolhida a dispersão de Tauc-Lorentz para descrever a função dielétrica, que é dada por [84]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

$$\varepsilon_2 = \begin{cases} \frac{1}{E} \frac{AE_{TL}C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_{TL}^2)^2 + C^2E^2} \rightarrow E > E_g \\ 0 \rightarrow E < E_g \end{cases} \quad (5.1)$$

onde A é a intensidade de transição, E_{TL} a energia de máxima transição, e C o parâmetro de dispersão, inversamente proporcional à ordem estrutural. A parte real da função dielétrica (ε_1) é obtida por integração Kramers-Kronig da parte imaginária

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (5.2)$$

É comum no óxido de háfnio policristalino a existência de defeitos responsáveis pelo aparecimento de estados energéticos próximo da banda de condução, o que contribui para que exista absorção para energias abaixo do hiato energético [85]. Tendo isso em conta, e de modo a melhor adaptar o modelo aos resultados experimentais, foi acrescentado à dispersão de Tauc-Lorentz um outro oscilador, expresso por:

$$\varepsilon = \frac{A_0}{E_0^{3/2}} \cdot \frac{2 - \sqrt{1 + \chi} - \sqrt{1 - \chi}}{\chi^2} \quad \chi = \frac{E + i\Gamma_0}{E_0} \quad (5.3)$$

com A_0 a ser a intensidade da transição e Γ_0 a dispersão em torno da energia de transição E_0 , que neste caso corresponde ao hiato energético.

O modelo utilizado consiste em 4 camadas: uma primeira simula o substrato de silício cristalino; uma referência de SiO₂ é utilizada na segunda para simular a camada interfacial; a fórmula de dispersão na terceira camada para descrever a função dielétrica do material em volume; por fim um modelo *BEMA* constituído em partes iguais pela dispersão de Tauc-Lorentz e uma referência de vazio para simular a rugosidade superficial.

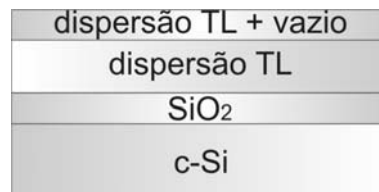


Figura 5.6 – Modelo utilizado no estudo do óxido de háfnio por elipsometria espectroscópica.

Além da função dieléctrica, e a partir daí parâmetros ópticos como o índice de refração e o coeficiente de extinção, a modelação dos resultados de elipsometria permitiu determinar a espessura dos filmes e da camada de rugosidade, bem como identificar a presença de uma camada interfacial formada entre o dieléctrico e o substrato [86]. Apesar da impossibilidade de retirar conclusões definitivas sobre a evolução da sua espessura sem o auxílio de outras técnicas mais efectivas, como *TEM* por exemplo, este parâmetro foi tido em conta na caracterização destes materiais, tendo sido possível detectar a sua presença consoante as condições de processamento.

O índice de refração (n) dos filmes depositados com diferentes razões de fluxo encontra-se representado na Figura 5.7. O seu valor é menor quando não é introduzido oxigénio, sugerindo uma menor densidade, resultado da ausência de bombardeamento por iões negativos. Com a introdução de oxigénio, o índice de refração aumenta, não apresentando depois grandes variações. Porém, é visível que o valor mais elevado é obtido para a amostra depositada com uma razão de fluxos de 0,35.

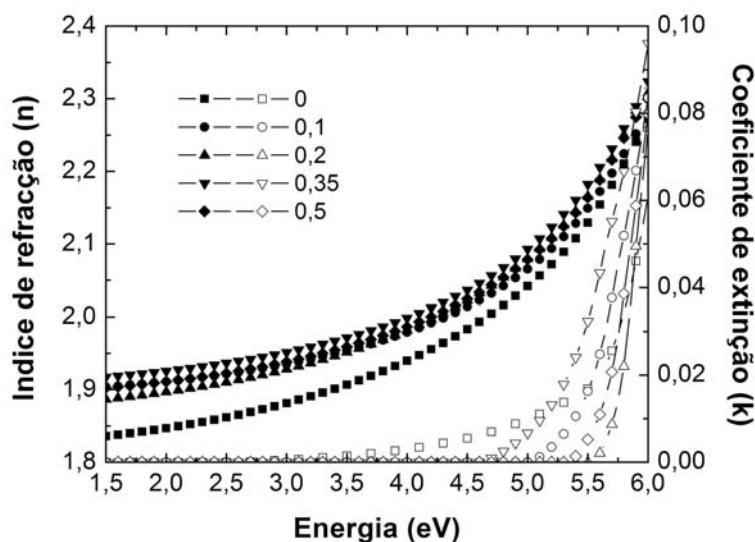


Figura 5.7 – Índice de refração (n – símbolos a cheio) e coeficiente de extinção (k – símbolos abertos) obtidos por modelação dos resultados de elipsometria para diferentes razões de fluxo O_2/Ar .

No que respeita ao coeficiente de extinção (k) na região de sub-hiato, verifica-se que a amostra depositada sem oxigénio apresenta valores significativamente superiores, resultado de deficiência em oxigénio, que originam estados energéticos no hiato e levam a que a absorção seja significativa [85]. Com a introdução de oxigénio, essas lacunas são compensadas, sendo que, neste caso, o valor mais baixo de absorção de sub-hiato é obtido para uma razão de fluxo de 0,2. Acima deste valor volta a aumentar ligeiramente, o que pode ser explicado pelo facto de um excessivo bombardeamento por iões negativos, inerente ao

elevado fluxo de oxigénio, conduzir a quebras de ligações e criação de estados energéticos nos filmes depositados [71].

Através da modelação dos resultados de elipsometria foi detectada uma camada interfacial entre o dieléctrico e o substrato. Apesar de teoricamente ser termodinamicamente estável em contacto com o silício [24], a formação desta camada é conhecida para o caso do óxido de háfnio, mesmo depositado a temperaturas relativamente baixas por pulverização catódica [87]. Sem mais informação proveniente de outras técnicas, e baseado na literatura, dois factores podem ser responsáveis por este facto: i) o bombardeamento mais intenso por iões negativos de oxigénio nas primeiras fases de crescimento, que induz a formação de uma camada interfacial mais espessa [87]; ii) a permeabilidade ao oxigénio [88,89]. Devido ao facto de os filmes terem sido depositados sem aquecimento do substrato, a primeira hipótese apresenta-se como a mais plausível.

Tabela 5.IV – Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de elipsometria espectroscópica pela dispersão de Tauc-Lorentz para dieléctricos depositados com diferentes razões de fluxo O_2/Ar .

Razão fluxos	C.I. (nm)	Espessura (nm)	Rug. (nm)	E_g (eV)	A (eV)	E_1 (eV)	C (eV)	χ^2
0	0	152	8,96	5,72	88,2	7,22	0,78	14,5
0,1	0,17	142	8,50	5,74	97,1	7,07	0,63	12,4
0,2	0,97	163	9,82	5,87	118	7,92	1,2	11,2
0,35	0,78	159	7,54	5,81	104	7,41	0,66	12,9
0,5	4,1	165	6,69	5,87	115	7,37	0,64	25,3

5.6.1.2. Propriedades eléctricas

A Figura 5.8 mostra a característica $C-V$ para estruturas *MIS* preparadas com óxido de háfnio depositado com diferentes razões de fluxo oxigénio/árgon. Os símbolos a cheio representam a medida em tensão crescente (do regime acumulação para inversão) enquanto os símbolos abertos foram obtidos no sentido inverso. A amostra produzida sem oxigénio é a que apresenta a pior característica $C-V$, com a tensão de bandas planas (V_{FB}) mais negativa. Este deslocamento para valores negativos significa que existe acumulação de cargas positivas no dieléctrico (essencialmente buracos ou átomos ionizados positivamente), relacionado com ligações incompletas e/ou deficiência em oxigénio [42]. Porém, o cálculo exacto da tensão de bandas planas, consequentemente da densidade de carga no dieléctrico (Q_o), é dificultado pela presença do efeito de histerese, relacionada com a existência de estados armadilha que

capturam e libertam portadores quando o dieléctrico é polarizado [46,71]. Estes estados são originados por defeitos existentes ao longo da espessura do dieléctrico [90].

O filme depositado sem oxigénio apresenta uma histerese significativa, no sentido contrário ao dos ponteiros do relógio (*counter clock wise - CCW*). Na ausência de polarização externa, a estrutura *MIS* encontra-se em inversão devido à diferença de função de trabalho entre o metal de porta (alumínio) e o silício (concentração de portadores aproximada de $1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) que é de $-0,95 \text{ V}$ [72]. Assim, alguns electrões que consigam transitar do semiconductor para estados próximos da interface no dieléctrico ficam aí armadilhados, originando um efeito de compensação da densidade de carga positiva armadilhada (Q_t), que existe no dieléctrico. Quando se polariza a estrutura *MIS* negativamente, esses electrões são ejectados para o semiconductor. Ao medir a característica *C-V* no sentido de acumulação para inversão (sentido positivo) existe um deslocamento para tensões mais negativas, uma vez que os electrões armadilhados, responsáveis pelo efeito de compensação, são ejectados no início da medida [91]. Assim sendo, optou-se por apresentar os valores de V_{FB} obtidos na medida no sentido positivo, associados ao maior deslocamento da característica *C-V. Estes valores, corrigidos à diferença entre as funções de trabalho do metal e do silício, foram os utilizados no cálculo da densidade de carga existente no dieléctrico (Q_o).*

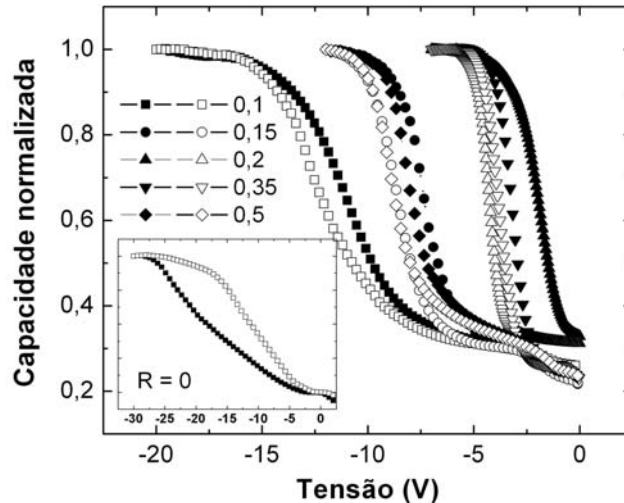


Figura 5.8 – Característica capacidade-tensão para filmes depositados com diferentes razões de fluxo O_2/Ar .

Com a introdução de oxigénio, a estequiometria dos filmes é compensada o que reduz a densidade de defeitos, com diminuição da tensão de bandas planas. O menor valor de V_{FB} é obtido para uma razão de fluxo de 0,2, cerca de $-3,6 \text{ V}$, ao que corresponderá uma densidade de cargas positivas na ordem dos $1,36 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. É também para as amostras com razões de fluxo de 0,2 e 0,35 que as propriedades de interface são melhores, como é visível pelo menor

alargamento da curva $C-V$, na região de depleção. Para uma razão de fluxo de 0,5 acontece o aumento do valor de V_{FB} , que é atribuído ao maior bombardeamento por iões negativos de oxigénio, que pode contribuir para o aumento da densidade de ligações incompletas no dieléctrico, como já referido.

Tabela 5.V – Parâmetros obtidos da característica $C-V$ em função da razão de fluxos O_2/Ar .

Razão O_2/Ar	ϵ_{CV}	V_{FB} (V)	Q_o (cm^{-2})
0	15,3	-23,6	$6,17 \times 10^{12}$
0,05	14,9	-9,25	$5,19 \times 10^{12}$
0,1	16,6	-12,0	$7,54 \times 10^{12}$
0,15	13,9	-8,38	$4,37 \times 10^{12}$
0,2	15,1	-3,59	$1,36 \times 10^{12}$
0,35	15,7	-3,21	$1,89 \times 10^{12}$
0,5	18,1	-8,10	$5,87 \times 10^{12}$

Facto relevante é também a inversão do sentido da histerese quando se introduz oxigénio durante a deposição, passando a ser no sentido dos ponteiros do relógio (*clock wise* – CW). Este tipo de histerese deve-se ao movimento de uma rede de cargas negativas no interior do dieléctrico, durante a medida [41], estando relacionada com o armadilhamento de electrões injectados do metal [92]. A mudança de sentido da histerese com a introdução de oxigénio durante a deposição é consistente com a existência de uma camada interfacial de óxido de silício, que dificulta a transição de electrões a partir do semiconductor, para preencher estados próximos da interface, na ausência de polarização [41] e diminui a contribuição deste fenómeno para a histerese total. Assim, a existência de histerese no sentido CW indica que a injeção de electrões provenientes da porta da estrutura MIS , e seu armadilhamento dominam, sendo a sua magnitude proporcional à densidade de defeitos ao longo da espessura. A histerese no sentido CW poderia ser atribuída também à deriva de iões negativos, como O^{2-} , por exemplo [93,94]. Contudo, esta hipótese é relegada para segundo plano pois, como será mostrado adiante, a corrente de fuga, nas estruturas MIS produzidas, é relativamente elevada, mais consistente com a injeção de electrões [41]. Uma nota importante a sublinhar é que no caso de histerese CW , continua a ser o valor de V_{FB} obtido do maior deslocamento na curva $C-V$ o mais correcto para a determinação da densidade de carga no óxido.

A constante dieléctrica (permitividade) determinada no regime de acumulação nas curvas $C-V$ (ϵ_{CV}), é inferior ao esperado (cerca de 25) para as amostras depositadas sem oxigénio. Este comportamento é atribuído à menor densidade dos filmes, como verificado por elipsometria. Com a introdução de oxigénio ocorre um aumento da constante dieléctrica,

associado ao aumento da densidade, que estabiliza entre 16-17. A constante dielétrica volta então a decrescer devido à formação da camada interfacial. Para uma razão de fluxo acima de 0,5, ocorre um ligeiro aumento associado à melhoria da cristalinidade.

A densidade de corrente de fuga das estruturas MIS foi obtida através da característica $I-V$. Quando em acumulação, neste caso para tensões na porta negativas, esta está relacionada, essencialmente, com as características do dieléctrico. A corrente de fuga para tensões negativas é menor nas amostras produzidas com um fluxo de oxigénio superior. A criação de defeitos pontuais, pelo maior bombardeamento iónico, acaba por não contribuir significativamente para a densidade de corrente, devido à espessura da camada interfacial [46]. Para razões de fluxos menores, a densidade de corrente mais elevada é atribuída à não compensação da deficiência de oxigénio.

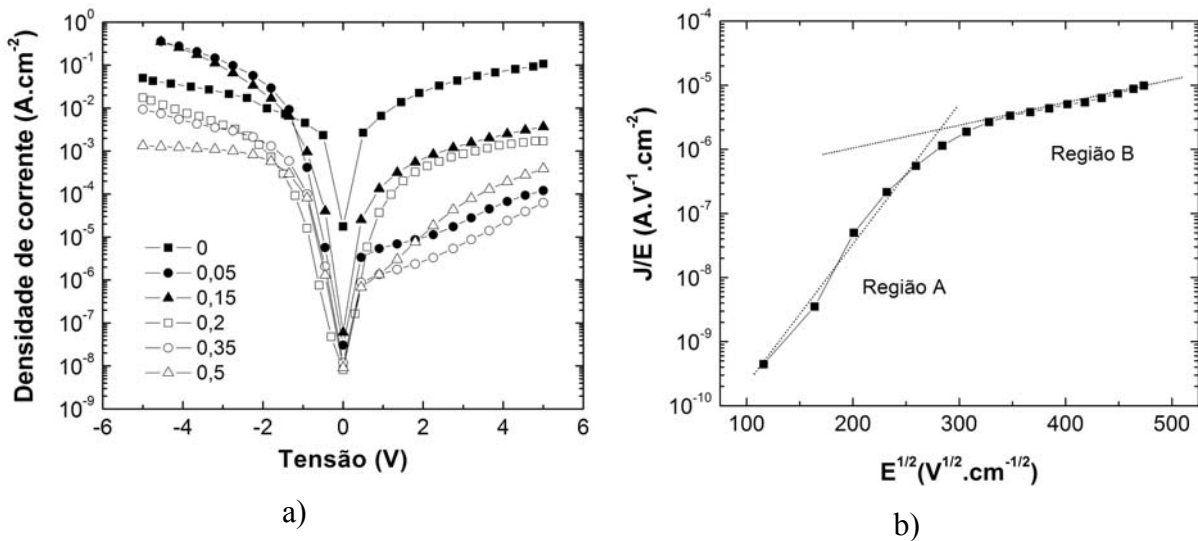


Figura 5.9 – a) Características corrente-tensão para filmes depositados com diferentes razões O_2/Ar ; b) Representação da densidade de corrente segundo o mecanismo de Poole-Frenkel, para filmes depositados com uma razão de fluxo O_2/Ar de 0,2.

À medida que o campo eléctrico aumenta, a densidade de corrente que atravessa estes dieléctricos parece ser dominada pelo mecanismo de Poole-Frenkel. Na Figura 5.9 b) encontra-se representada, em escala logarítmica, a razão da densidade de corrente pelo campo eléctrico, em função da raiz quadrada deste último, para os filmes que parecem apresentar o melhor compromisso em relação às propriedades já analisadas. Os dados experimentais mostram a existência de duas regiões, que podem ser consideradas lineares. Contudo, apenas a região B pode ser atribuída à condução Poole-Frenkel, uma vez que o valor teórico do parâmetro β_{FP} situa-se entre o calculado com $z=1$ e $z=2$, como se pode observar na Tabela 5.VI. Em ambos os casos, uma melhor aproximação aos valores experimentais é conseguido quando o factor de compensação é 2, o que indica ainda assim uma elevada densidade de

estados armadilha [95]. O valor de ε_{af} utilizado no cálculo dos factores de abaixamento de barreira é estimado pelo quadrado do índice de refração (n) obtido por modelação dos resultados de elipsometria (aproximadamente 1,9).

Tabela 5.VI – Parâmetros obtidos do ajuste pelo mecanismo de Poole-Frenkel para dieléctricos depositados com diferentes razões de fluxos O_2/Ar .

Poole-Frenkel			Schottky	
$\beta_{PF} (z=1)$ ($eV.cm^{1/2}.V^{-1/2}$)	$\beta_{PF} (z=2)$ ($eV.cm^{1/2}.V^{-1/2}$)	$\beta_{PF} (teórico)$ ($eV.cm^{1/2}.V^{-1/2}$)	β_{SC} ($eV.cm^{1/2}.V^{-1/2}$)	$\beta_{SC} (teórico)$ ($eV.cm^{1/2}.V^{-1/2}$)
$2,19 \times 10^{-4}$	$4,37 \times 10^{-4}$	$3,99 \times 10^{-4}$	$3,44 \times 10^{-4}$	$1,99 \times 10^{-4}$

A fraca contribuição de emissão Schottky é suportada pela maior discrepância existente entre o parâmetro de abaixamento calculado teoricamente e o obtido experimentalmente.

5.6.2. Influência da pressão de deposição

O estudo da influência da pressão de deposição foi feito em amostras depositadas utilizando uma potência de rf de 200W, com uma razão de fluxos de 0,2. A razão de deposição máxima é obtida para uma pressão de 0,5 Pa (Figura 5.10). Acima deste valor, o livre percurso médio das espécies no interior da câmara diminui, com conseqüente redução da razão de deposição. Abaixo de 0,5 Pa, o reduzido número de espécies presentes é o factor responsável pela diminuição observada.

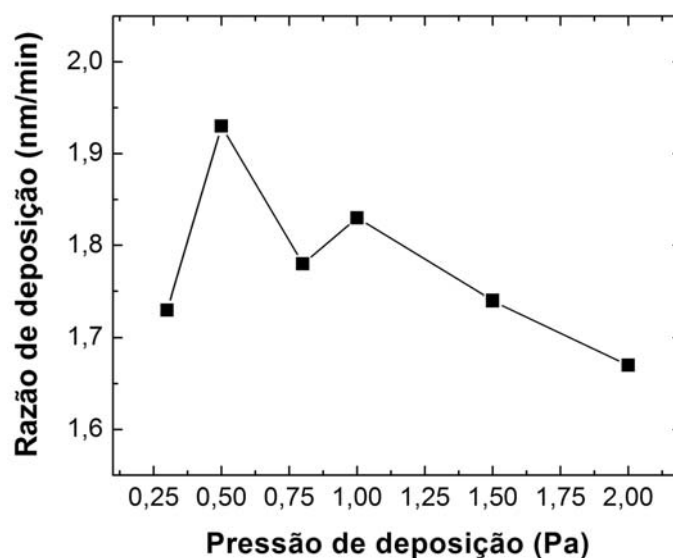


Figura 5.10 – Variação da razão de deposição em função da pressão total no interior da câmara.

5.6.2.1. Estrutura

No que respeita à estrutura, verifica-se um aumento da intensidade do pico de difracção para pressões de deposição mais baixas, existindo apenas a fase monoclinica (Figura 5.11 a). O aumento do livre percurso médio permite que as espécies pulverizadas adquiram maior energia cinética. Além disso, a pressões mais baixas o bombardeamento iónico é superior, sendo a principal fonte de energia para que aconteçam arranjos estruturais [79].

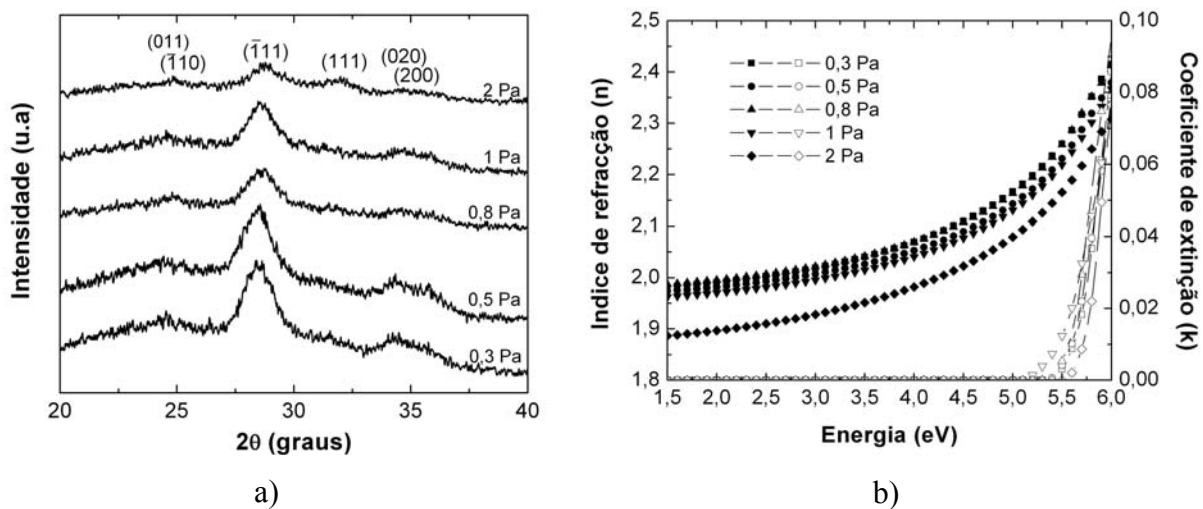


Figura 5.11 – a) Difractogramas de XRD e b) Índice de refração (n – símbolos a cheio) e coeficiente de extinção (k – símbolos abertos) obtidos por modelação dos resultados de elipsometria para os filmes depositados a diferentes pressões.

O índice de refração determinado por elipsometria (Figura 5.11 b) mostra que, de um modo geral, a densidade dos filmes é maior quando estes são depositados a pressões mais baixas, explicada pela maior energia cinética das espécies pulverizadas, por aumento do livre percurso médio.

Tabela 5.VII – Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de elipsometria espectroscópica pela dispersão de Tauc-Lorentz para dielétricos depositados a diferentes pressões.

Pressão (Pa)	C.I. (nm)	Espessura (nm)	Rug. (nm)	E_g (eV)	A (eV)	E_1 (eV)	C (eV)	χ^2
0,3	1,2	168	5,73	5,63	115	7,28	0,62	93,3
0,5	4,4	147	5,68	5,65	114	7,17	0,88	86,9
0,8	1,1	144	5,65	5,67	111	7,10	0,94	18,8
1	0,83	154	6,59	5,67	108	7,17	1,4	22,3
2	0,97	163	9,82	5,87	119	7,92	1,2	11,2

A espessura da camada interfacial, aumentar tendencialmente para pressões de deposição mais baixas, o que poderá estar também relacionado com a maior energia das espécies que chegam ao substrato, que favorece a reacção interfacial com este, pelo menos durante a fase inicial de crescimento [87]. Também o parâmetro C é menor para pressões mais baixas, o que indicia o aumento da ordem estrutural, sendo a confirmação do que foi verificado por XRD . O ligeiro abaixamento do hiato pode estar relacionado com isso mesmo, devido menor alargamento das caudas das bandas [85].

5.6.2.2. Propriedades eléctricas

A caracterização $C-V$ (Figura 5.12 a) revela a degradação das propriedades de interface para pressões de deposição mais baixas. Tanto a tensão de bandas planas como a transição de depleção para acumulação aparecem mais negativa e mais alargada, respectivamente. A elevada energia das espécies pulverizadas, com o aumento do livre percurso médio, degrada a interface com o silício cristalino nas estruturas MIS. Além disso, também o bombardeamento iónico do substrato, a baixas pressões, é superior. Assim, apesar de aumentar a densidade, este efeito tende a originar um maior número de defeitos nos filmes depositados [71].

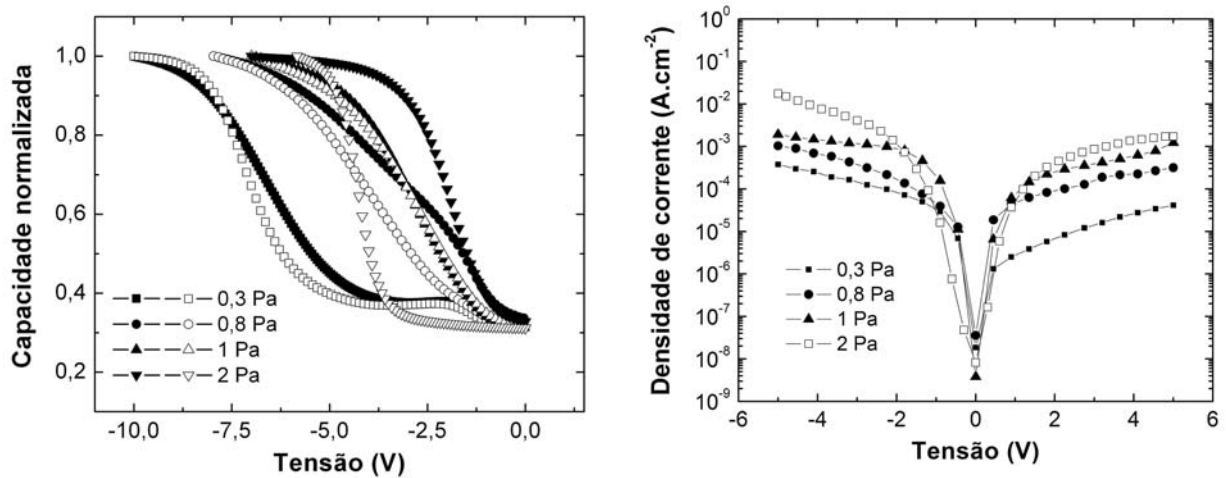


Figura 5.12 – a) Característica $C-V$ de estruturas MIS e b) Característica corrente-tensão para filmes depositados a diferentes pressões.

A histerese é menor para pressões de deposição mais baixas, em ambos os materiais. Isto pode significar a redução de densidade de cargas armadilhadas (Q_f) ao longo da espessura do óxido. Ignorando as cargas móveis (Q_m), que a ausência de histerese indica serem desprezáveis, a degradação da característica $C-V$ parece estar mais relacionada com o aumento da densidade de cargas fixas (Q_f) e densidade de defeitos de interface (D_{ii}). Estando as primeiras relacionadas com defeitos ou átomos ionizados situados perto da interface, a

indicação fornecida pela caracterização $C-V$ é que a diminuição da pressão de deposição tem efeitos nefastos, essencialmente, na região interfacial.

Apesar do aparente aumento da densidade de filmes depositados a baixa pressão, a constante dielétrica é maior à medida que a pressão de deposição aumenta. A explicação está na espessura da camada interfacial formada. A diminuição da constante dielétrica para 2 Pa está associada à menor cristalinidade e/ou menor densidade.

Tabela 5.VIII – Parâmetros obtidos da característica $C-V$ em função da pressão de deposição.

Pressão (Pa)	ϵ_{CV}	V_{FB} (V)	Q_o (cm ⁻²)
0,3	15,0	-6,35	$3,15 \times 10^{12}$
0,5	16,3	-5,56	$3,36 \times 10^{12}$
0,8	17,0	-3,71	$2,31 \times 10^{12}$
1	19,4	-2,69	$1,72 \times 10^{12}$
2	15,1	-3,59	$1,36 \times 10^{12}$

No que respeita à característica $I-V$ Figura 5.12 b), a menor densidade de corrente de fuga foi obtida para as amostras depositadas a uma pressão mais baixa. Além do aumento da densidade, também o efeito da camada interfacial contribui para esta diminuição.

É assim necessário um compromisso entre a qualidade da interface e as propriedades eléctricas. Optou-se pela deposição a 2 Pa para aplicações em *TFTs* de silício policristalino devido à configuração escolhida, onde, como será explicado no capítulo seguinte, o dielétrico é depositado após a camada activa, podendo afectar a região interfacial com o semiconductor.

5.6.3. Efeito do tratamento térmico pós deposição

O estudo do efeito do tratamento térmico nos dielétricos depositados por pulverização catódica foi efectuado em amostras produzidas a 2 Pa e com uma potência de rádio frequência de 200W, utilizando uma razão de fluxos oxigénio/árgon de 0,2. O tempo de foi fixado em 5h, e a temperatura variou entre 100 e 500°C.

5.6.3.1. Estrutura e morfologia

A Figura 5.13 mostra os difractogramas obtidos por *XRD*, que sugerem um ligeiro rearranjo estrutural nos filmes de óxido de háfnio à medida que a temperatura aumenta, com os picos de difracção a serem mais definidos. Contudo, continua a estar presente apenas a fase monoclinica. De salientar que, neste caso, os difractogramas são apresentados com melhor definição pois foram obtidos para filmes depositados sobre silício cristalino.

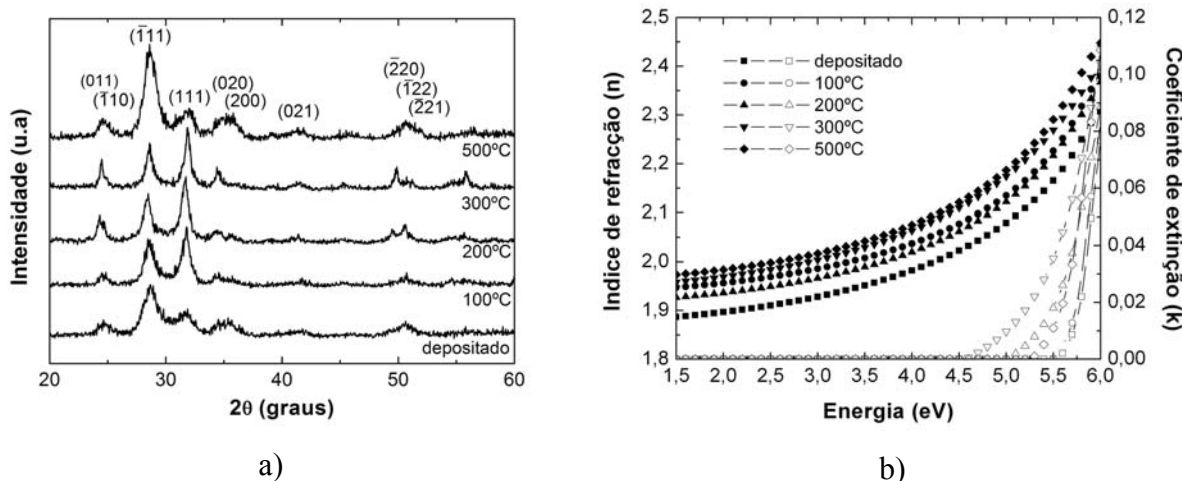


Figura 5.13 – a) Difractogramas de XRD de dielétricos após tratamento térmico a diferentes temperaturas; b) Índice de refração (n – símbolos a cheio) e coeficiente de extinção (k – símbolos abertos) obtidos por modelação dos resultados de elipsometria.

O aumento do índice de refração obtido por modelação dos resultados de elipsometria sugere a densificação dos filmes, após tratamento térmico. Em ambos os casos ocorre também a diminuição do parâmetro C da dispersão de Tauc-Lorentz, indicando um ligeiro aumento da ordem estrutural. No que respeita à camada interfacial, verifica-se que até 500°C o efeito da temperatura na sua espessura é limitado. Apesar de não mostrado ser na tabela, em amostras recozidas a 500°C em atmosfera oxidante a espessura da camada interfacial duplica (~4,5nm), enquanto numa atmosfera redutora o seu aumento é inibido (mantém-se abaixo de 1nm). Isto foi também verificado para temperaturas de 200°C [96], o que indicia a já mencionada permeabilidade do óxido de háfnio ao oxigénio.

Tabela 5.IX - Parâmetros obtidos por modelação dos resultados de elipsometria pela dispersão de Tauc-Lorentz para tratamento térmico pós-deposição a diferentes temperaturas.

Temp. (°C)	C.I. (nm)	Espessura (nm)	Rug. (nm)	E_g (eV)	A (eV)	E_1 (eV)	C (eV)	χ^2
dep	0,97	163	9,82	5,87	119	7,92	1,2	11,2
100	2,0	169	8,52	5,85	119	7,39	0,66	36,9
200	2,1	163	6,91	5,84	132	7,14	0,65	34,2
300	1,1	175	8,59	5,92	142	7,28	0,48	42,4
500	2,6	177	7,46	5,83	133	7,33	0,60	31,0

Na Figura 5.14 encontram-se imagens de SEM antes e após tratamento térmico a 500°C, onde são imperceptíveis alterações a nível morfológico.

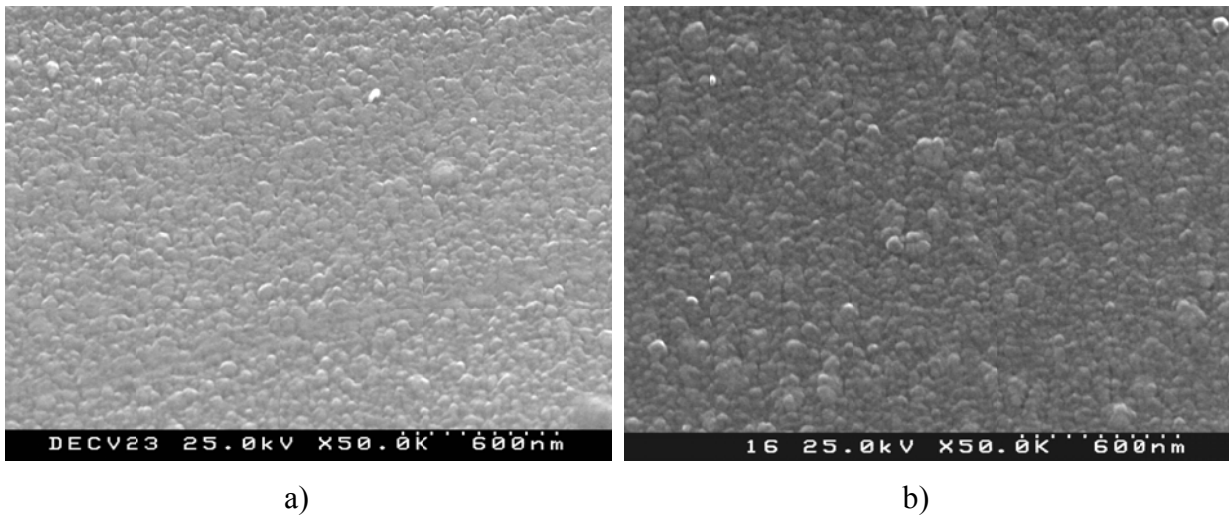


Figura 5.14 – Imagens de SEM para filmes de óxido de háfnio a) antes e b) após tratamento térmico a 500°C.

5.6.3.2. Propriedades eléctricas

A característica $C-V$ de estruturas MIS mostra que para 200°C existe uma ligeira redução do valor de V_{FB} . Acima desta temperatura assume-se que o aumento da cristalinidade não permita uma melhoria mais significativa. De referir que nestas amostras a histerese é sempre no sentido dos ponteiros do relógio (*clock wise - CW*), que, como foi já referido, é atribuído à injeção de electrões provenientes do metal no dieléctrico e seu armadilhamento nos defeitos existentes.

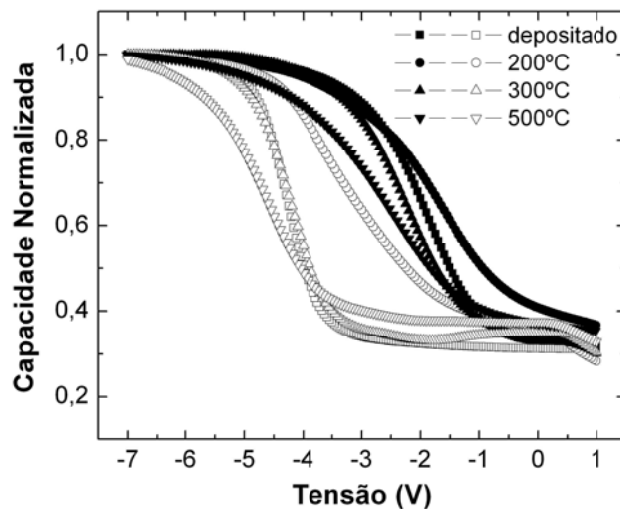


Figura 5.15 – Característica $C-V$ após tratamento térmico a diferentes temperaturas.

Acima de 200°C a constante dieléctrica diminui com a temperatura que pode resultar do ligeiro aumento da camada interfacial. Porém, a alteração é significativa, o que pode indiciar que a variação da espessura desta camada seja superior ao detectado por elipsometria.

Tabela 5.X – Parâmetros obtidos da modelação dos resultados de elipsometria para tratamento térmico a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	ϵ_{CV}	V_{FB} (V)	Q_o (cm ⁻²)
Depositado	15,1	-3,59	$1,36 \times 10^{12}$
100			
200	19,6	-2,87	$1,19 \times 10^{12}$
300	14,9	-3,75	$1,44 \times 10^{12}$
500	11,9	-4,40	$1,22 \times 10^{12}$

Apesar do aumento da cristalinidade, a corrente de fuga para um tratamento térmico a 500°C diminui ligeiramente, devido à formação de uma camada interfacial mais espessa. Analisando a densidade de corrente segundo o mecanismo de Poole-Frenkel (Figura 5.16 b), constata-se que, para as amostras recozidas, o parâmetro de abaixamento (z) aproxima-se de 1, como se mostra na tabela Tabela 5.XI, onde está indicado o valor de z para que o valor de β_{PF} calculado coincida com o teórico. Significa isto que existe redução dos estados armadilha por efeito do tratamento térmico [95].

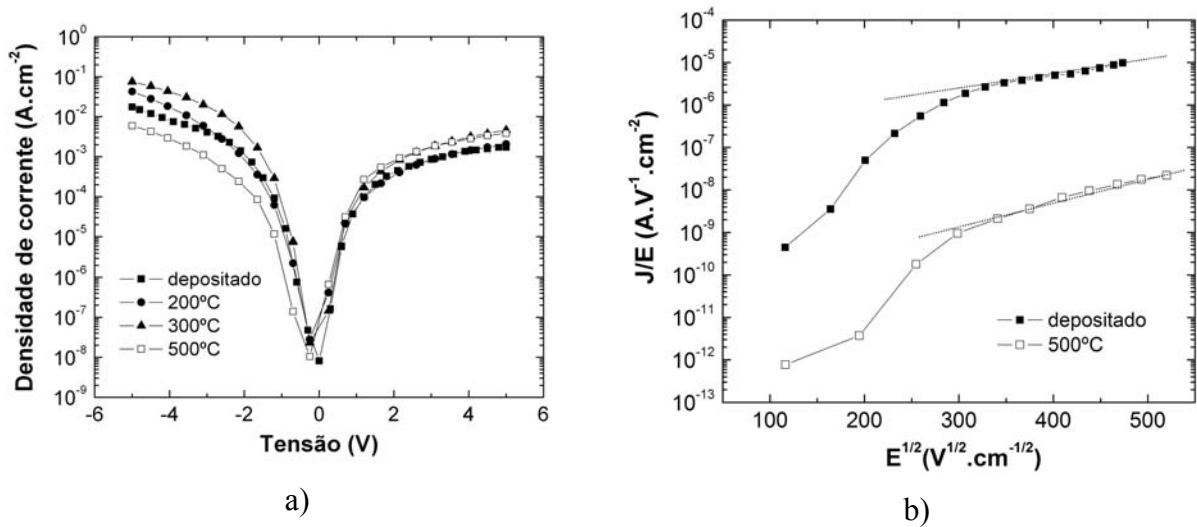


Figura 5.16 - Característica I-V para estruturas MIS após tratamento térmico a diferentes temperaturas; b) Representação da densidade de corrente segundo o mecanismo de Poole-Frenkel antes e após tratamento térmico a 500°C.

Tabela 5.XI – Comparação dos parâmetros obtidos do ajuste pelo mecanismo de Poole-Frenkel, antes e após tratamento térmico a 500°C.

	$\beta_{PF} (z=1)$ (eV.cm ^{1/2} .V ^{-1/2})	$\beta_{PF} (z=2)$ (eV.cm ^{1/2} .V ^{-1/2})	β_{PF} (teórico) (eV.cm ^{1/2} .V ^{-1/2})	z $\beta_{PF} = \beta_{PF}$ (teórico)
depositado	$2,19 \times 10^{-4}$	$4,37 \times 10^{-4}$	$3,99 \times 10^{-4}$	1,82
500°C	$3,17 \times 10^{-4}$	$6,34 \times 10^{-4}$	$3,89 \times 10^{-4}$	1,23

5.7. Resumo dos resultados obtidos

A optimização das condições de processamento de dieléctricos foi escolhida como parte integrante deste trabalho, uma vez que as suas características influenciam o desempenho de *TFT*, dispositivos produzidos no âmbito desta tese. A escolha dos dieléctricos de alta permitividade e técnicas de deposição de baixa temperatura teve também em conta a aplicação a transístores de filme fino de óxidos semicondutores, motivado pela forte actividade desenvolvida nesta área pelo grupo de investigação no seio do qual este trabalho foi efectuado.

Os filmes de óxido de háfnio depositados por pulverização catódica apresentam uma estrutura microcristalina, onde está presente a fase monoclínica. A energia das espécies pulverizadas e, principalmente dos iões que bombardeiam ao substrato, é suficiente para induzir cristalização. Verificou-se também que é essencial a introdução de oxigénio como gás de processo, mesmo quando se parte de alvos cerâmicos. Porém, existe uma razão óptima entre os fluxos de oxigénio e argon utilizados, acima da qual ocorre a criação de defeitos por efeito do excessivo bombardeamento por iões negativos, e conseqüente degradação das características eléctricas dos filmes. O valor determinado foi de 0,2, onde a tensão de bandas planas é -3,59 V, o que corresponde uma densidade de carga no dieléctrico de $1,36 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. A constante dieléctrica determinada pela característica C-V de estruturas MIS em acumulação é pouco superior a 15, valor que é negativamente afectado pela formação de uma camada interfacial entre o silício e o dieléctrico.

Foi também estudada a influência da pressão de deposição, tendo-se verificado, como tendência geral, o aumento da densidade de filmes depositados quando esta é mais baixa. Porém o maior livre percurso médio, logo maior energia com que as espécies chegam ao substrato, e o bombardeamento iónico degradam a interface. Para uma pressão de 0,3 Pa a tensão de bandas planas quase duplica relativamente à obtida na caracterização de filmes depositados a 2 Pa, com o conseqüente aumento da densidade de carga no dieléctrico. Porém, a corrente de fuga em estruturas *MIS* diminui para pressões mais baixas devido ao aumento da densidade e da espessura da camada interfacial.

Os filmes depositados por pulverização catódica foram também sujeitos a tratamento térmico por 5 horas até uma temperatura de 500°C, o que contribui para o aumento da densidade dos mesmos. Ao nível da densidade de cargas acumuladas, tal como de estados de interface, as melhorias mais significativas ocorrem para 200°C, acontecendo o mesmo para a corrente de fuga. A tensão de bandas planas em estruturas *MIS* baixa para -2,87 V e a constante dieléctrica supera os 19.

5.8. Referências

- [1] A. Merticaru, A. Mouthaan, *IEEE Transaction on Electron Devices*, 53 (2006) 2273-2279
- [2] K. Long, A. Kattamis, I. Cheng, H. Gleskova, S. Wagner, J. Sturm, *IEEE Electron Devices Letters*, 27 (2006) 111-113
- [3] L. Mariucci, G. Fortunato, A. Bonfiglietti, M. Cuscuná, A. Pecora, A. Valletta, *IEEE Transaction on Electron Devices*, 51 (2004) 1135-1142,
- [4] D. Zhang, M. Wong, *IEEE Electron Devices Letters*, 27 (2006) 269-271
- [5] E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, R. Martins, L. Pereira, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 2541-2543,
- [6] R. Wallace, G. Wilk, *MRS Bulletin*, 27 (2002) 192-197
- [7] S. Lo, D. Buchanan, Y. Taur, W. Wang, *IEEE Electron Device Letters*, 18 (1997) 209-211
- [8] M. Hirose, M. Koh, W. Mizubayashi, H. Murakami, K. Shibahara, S. Miyazaki, *Semiconductor Science and Technology*, 15 (2000) 485-490
- [9] www.intel.com/technology/silicon/iwgi_2003_robert_chau_intel.pdf
- [10] ftp://download.intel.com/technology/silicon/Robert_Chau_ICMI_Paper_030104.pdf
- [11] N. Hastas, D. Tassis, C. Dimitriadis, G. Kamarinos, *IEEE Transaction on Electron Devices*, 50 (2003) 1991-1994
- [12] J. Jeon, M. Lee, K. Park, M. Han, *IEEE Electron Device Letters*, 22 (2001) 429-431
- [13] T. Nishibe, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 685E (2001) D6.1.1
- [14] L. Raniero, I. Ferreira, A. Pimentel, A. Goncalves, P. Canhola, E. Fortunato, R. Martins, *Thin Solid Films*, 511 (2006) 295-298
- [15] C. Wu, Z. Meng, J. Li, X. Zhang, G. Yang, S. Xiong, X. Shi, H. Peng, M. Wong, H. Kwok, S. Yin, D. Zhang, T. Sun, L. Wang, Y. Qiu, *SID 04 Digest* (2004) 1128-1131
- [16] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, 25 (2004) 488-492
- [17] P. Görrn, M. Sander, J. Meyer, M. Kröger, E. Becker, H. Johannes, W. Kowalsky, T. Riedl, *Advanced Materials*, 18 (2006) 738-741
- [18] P. Barquinha, A. Pimentel, A. Marques, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 1749-1752
- [19] G. Yeap, S. Krishnan, M. Lin, *Electronics Letters*, 34 (1998) 1150-1152
- [20] N. Mohapatra, M. Desai, S. Narendra, V. Rao, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 49 (2002) 8526-831
- [21] V. Rao, N. Mohapatra, *Journal of Semiconductor Technology and Science*, 4 (2004) 52-62
- [22] B. Jeong, D. Norton, J. Budai, *Solid-State Electronics*, 47 (2003) 2275-2278,

- [23] D. Mardare, C. Baban, R. Gavrilă, M. Modreanu, G. Rusu, *Surface Science*, 507–510 (2002) 468–472
- [24] D. Schlom, J. Haeni, *MRS Bulletin*, 27 (2002) 198-204
- [25] J. Robertson, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 303 (2002) 94–100
- [26] M. Houssa, V. Afanasev, A. Stesmans, M. Heyns, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 1885-1887
- [27] G. Alers, D. Werder, Y. Chabal, H. Lu, E. Gusev, E. Garfunkel, T. Gustafsson, R. Urdahl, *Applied Physics Letters*, 11 (1998) 1517-1519,
- [28] H. Harris, K. Choi, N. Mehta, A. Chandolu, N. Biswas, G. Kipshidze, S. Nikishin, S. Gangopadhyay, H. Temkin, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 1065-1067
- [29] J. Kwo, M. Hong, B. Busch, D. Muller, Y. Chabal, A. Kortan, J. Mannaerts, B. Yang, P. Ye, H. Gossmann, A. Sergent, K. Ng, J. Bude, W. Schulte, E. Garfunkel, T. Gustafsson, *Journal of Crystal Growth*, 251 (2003) 645–650
- [30] Y. Yeo, Q. Lu, W. Lee, T. King, C. Hu, *Device Research Conference, 2000 Conference Digest 58th DRC* (2000) 65-66,
- [31] H. Tanaka, *Applied Surface Science*, 147 (1999) 222–227
- [32] R. van Schaijk, M. van Duuren, W. Mei, K. van der Jeugd, A. Rothschild, M. Demand, *Microelectronic Engineering*, 72 (2004) 395–398
- [33] Y. Wu, G. Lucovsky, *IEEE Electron Device Letters*, 21 (2000) 116-118
- [34] Y. Wu, G. Lucovsky, *Microelectronics Reliability*, 39 (1999) 365-372
- [35] E. Atanassova, *Microelectronics Reliability*, 39 (1999) 1185-1217,
- [36] T. Dimitrova, K. Arshak, E. Atanassova, *Thin Solid Films*, 381 (2001) 31-38
- [37] V. Afanasev, M. Houssa, A. Stesmans, G. Adriaenssens, M. Heyns, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 303 (2002) 69–77
- [38] C. Kuo, J. Hsu, S. Huang, L. Lee, M. Tsai, J. Hwu, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 51 (2004) 854-858
- [39] S. Campbell, H. Kim, D. Gilmer, B. He, T. Ma, W. Gladfelter, *IBM Journal of Research and Development*, 43 (1999) 383-392
- [40] M. Kadoshima, M. Hiratani, Y. Shimamoto, K. Torii, H. Miki, S. Kimura, T. Nabatame, *Thin Solid Films*, 424 (2003) 224–228
- [41] A. Dimoulas, G. Vellianitis, A. Travlos, V. Sougleridis, A. Nassiopoulou, *Journal of Applied Physics*, 92 (2002) 426-431
- [42] E. Evangelou, C. Wiemer, M. Fanciulli, M. Sethu, W. Cranton, *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 318-325

- [43] K. Kakushima, K. Tsutsui, T. Hattori, H. Iwai, *2005 IEEE Conference on Electron Devices and Solid-State Circuits* (2005) 161-166
- [44] V. Capodiecici, F. Wiest, T. Sulima, J. Schulze, I. Eisele, *Microelectronics Reliability*, 45 (2005) 937–940
- [45] Y. Lin, R. Puthenkovilakam, J. Chang, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 2041-2043
- [46] H. Kim, P. McIntyre, K. Saraswat, *Applied Physics Letters*, 82 (2003) 106-108
- [47] J. Chang, Y. Lin, S. Berger, A. Kepten, R. Bloom, S. Levy, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 19 (2001) 2137-2143
- [48] S. Jeong, I. Bae, Y. Shin, S. Lee, H. Kwak, J. Boo, *Thin Solid Films*, 475 (2005) 354–358
- [49] Y. Hou, M. Li, H. Yu, D. Kwong, *IEEE Electron Device Letters*, 24 (2003) 96-98
- [50] H. Kim, Y. Roh, Y. Lee, J. Lee, D. Jung, N. Lee, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 22 (2004) 1347-1350
- [51] G. Wilk, R. Wallace, J. Anthony, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 484-492
- [52] D. Schlom, C. Billman, J. Haeni, J. Lettieri, P. Tan, R. Held, S. Volk, K. Hubbard, *Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics*, Springer, Nova Iorque, 2005
- [53] K. Hubbard, D. G. Schlom, *Journal of Materials Research*, 11 (1996) 2757-2776
- [54] V. Misra, G. Lucovsky, G. Parsons, *MRS Bulletin*, 27 (2002) 212-216
- [55] B. Park, J. Park, M. Cho, C. Hwang, K. Oh, Y. Han, D. Yang, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 2368-2370
- [56] P. Kirsch, C. Kang, J. Lozano, J. Lee, J. Ekerdt, *Journal of Applied Physics*, 91 (2002) 4353-4363
- [57] S. Lim, S. Kriventsov, T. Jackson, J. Haeni, D. Schlom, A. Balbashov, R. Uecker, P. Reiche, J. Freeouf, G. Lucovsky, *Journal of Applied Physics*, 91 (2002) 4500-4505
- [58] G. Wilk, R. Wallace, J. Anthony, *Journal of Applied Physics*, 89 (2001) 5243-5275
- [59] J. Robertson, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1419-1425
- [60] S. Xing, N. Zhang, Z. Song, Q. Shen, C. Lin, *Microelectronic Engineering*, 66 (2003) 451–456
- [61] S. Nam, J. Yoo, S. Nam, H. Choi, D. Lee, D. Ko, J. Moon, J. Ku, S. Choi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 303 (2002) 139–143
- [62] J. Wang, H. Li, R. Stevens, *Journal of Materials Science*, 27 (1992) 5397-5430
- [63] D. Neumayer, E. Cartier, *Journal of Applied Physics*, 90 (2001) 1801-1808
- [64] M. Cho, J. Park, H. Park, C. Hwang, J. Jeong, K. Hyun, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 334-336

- [65] J. Cheng, A. Li, Q. Shao, H. Ling, D. Wu, Y. Wang, Y. Bao, M. Wang, Z. Liu, N. Ming, *Applied Surface Science*, 233 (2004) 91–98,
- [66] K. Frohlich, R. Luptak, E. Dobrocka, K. Husekova, K. Cico, A. Rosova, M. Lukosius, A. Abrutis, P. Pisecny, J. Espinos, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 9 (2006) 1065–1072
- [67] M. Caymax, H. Bender, B. Brijs, R. Carter, M. Claes, T. Conard, S. De Gendt, A. Delabie, M. Heyns, O. Richard, W. Vandervorst, S. Van Elshocht, J. Maes, L. Date, D. Picque, M. Green, V. Kaushik, J. Kluth, W. Tsai, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 765 (2003) D2.6
- [68] A. Callegari, E. Cartier, M. Gribelyuk, H. Schmidt, T. Zabel, *Journal of Applied Physics*, 90 (2001) 6466-6475
- [69] E. Atanassova, A. Paskaleva, *Microelectronics Reliability*, 42 (2002) 157–173
- [70] N. Chowdhury, R. Garg, D. Misra, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 3289-3291
- [71] H. Tomaszewski, H. Poelman, D. Depla, D. Poelman, R. De Gryse, L. Fiermans, M. Reyniers, G. Heynderickx, G. Marin, *Vacuum*, 68 (2002) 31-38
- [72] JCPDS Card No. 6-0318, Joint Committee for Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, 1984
- [73] M. Ritala, M. Leskela, L. Niinisto, T. Prohaska, G. Friedbacher, M. Grasserbauer, *Thin Solid Films*, 250 (1994) 72-80
- [74] J. Aarik, A. Aidla, A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg, *Thin Solid Films*, 340 (1999) 110-116
- [75] M. Ho, H. Gong, G. Wilk, B. Busch, M. Green, P. Voyles, D. Muller, M. Bude, W. Lin, A. See, M. Loomans, S. Lahiri, P. Raisanen, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 1477-1481
- [76] JCPDS Card No. 21-0904, Joint Committee for Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, 1984
- [77] J. Marin, I. Abril, R. Molina, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 17 (1999) 528-534
- [78] V. Tvarozek, I. Novotny, P. Sutta, S. Flickyngerova, K. Schtereva, E. Vavrinsky, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 8756–8760
- [79] F. Martinez, M. Luque, J. Gandia, J. Carabe, W. Bohne, J. Rohrich, E. Strub, I. Martil, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 5256–5265
- [80] J. Price, P. Hung, T. Rhoad, B. Foran, A. Diebold, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 1701-1703,
- [81] D. Bhattacharyya, A. Biswas, *Journal of Applied Physics*, 97 (2005) 053501

- [82] D. Bhattacharyya, N. Sahoo, S. Thakur, N. Das, *Thin Solid Films*, 360 (2000) 96-102
- [83] K. Postava, M. Aoyama, T. Yamaguchi, H. Oda, *Applied Surface Science*, 175–176 (2001) 276-280
- [84] G. Jellison Jr., F. Modine, *Applied Physics Letters*, 69 (1996) 371-373
- [85] H. Takeuchi, D. Ha, T. King, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 22 (2004) 1337-1342
- [86] S. Ferrari, M. Modreanu, G. Scarel, M. Fanciulli, *Thin Solid Films*, 450 (2004) 124–127
- [87] B. Tsui, H. Chang, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 10119-10124
- [88] S. Ferrari, G. Scarel, *Journal of Applied Physics*, 96 (2004) 144-149
- [89] M. Zhao, K. Nakajima, Mo. Suzuki, K. Kimura, M Uematsu, K. Torii, S. Kamiyama, Y. Nara, H. Watanabe, K. Shiraishi, T. Chikyow, K. Yamada, G. Oehrlein, F. d'Heurle, A. Reisman, *Journal of Applied Physics*, 55 (1984) 3715-3725
- [90] S. Horita, M. Watanabe, A. Masuda, *Materials Science and Engineering B*, 54 (1998) 79–83
- [91] A. Nazarov, Y. Gomeniuk, H. Gottlob, M. Schmidt, M. Lemme, M. Czernohorsky, H. Osten, *Microelectronic Engineering*, 84 (2007) 1968–1971
- [92] R. Sharma, A. Rastogi, *Journal of Applied Physics*, 76 (1994) 4215
- [93] E. Evangelou, N. Konofaos, C. Thomas, *Philosophical Magazine B*, 80 (2000) 395-407
- [94] R. Johnson, G. Lucovsky, J. Hong, *Microelectronic Engineering*, 59 (2001) 385–391
- [95] C. Chaneliere, S. Four, J. Autran, R. Devine, N. Sandler, *Journal of Applied Physics*, 83 (1998) 4823-4829
- [96] L. Pereira, P. Barquinha, E. Fortunato, R. Martins, D. Kang, C.J. Kim, H. Lim, I. Song, Y. Park, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1544–1548

6. Transístores de Filme Fino

Nos capítulos anteriores foi estudada a influência das condições de processamento nas propriedades de filmes finos de silício policristalino e óxido de háfnio. Apesar de grande parte deste trabalho ter sido dedicado ao estudo destes materiais separadamente, não ficaria completo se nele não estivesse contido um capítulo dedicado à integração de ambos em *TFTs*. Não se pretende, contudo, efectuar um estudo exaustivo do comportamento eléctrico dos dispositivos, que seria suficiente para um outro trabalho de doutoramento.

Na primeira parte será feita uma breve descrição do que é um *TFT* e seu modo de funcionamento para depois serem apresentados os resultados respeitantes à caracterização do comportamento eléctrico dos dispositivos produzidos.

6.1. Importância dos *TFTs*

O transístor de filme fino (*TFT*) é, hoje em dia, um dos dispositivos microelectrónicos que mais atenção merece por parte de cientistas e industria, devido à sua aplicação em mostradores de matriz activa. Como foi já referido no capítulo 1, prevê-se que no próximo ano estes representem cerca de 80% do mercado total de mostradores de informação, o que representa receitas na ordem de 130 mil milhões de dólares [1].

A utilização de *TFTs* possibilitou a substituição das matrizes passivas por matrizes activas, conseguindo-se melhorias importantes, tanto a nível da definição, como a nível de velocidade de resposta. Em relação ao material usado como camada activa, o silício amorfo tem sido a referência. Contudo, a procura de mostradores com maior densidade de pixéis obriga a utilização de *TFTs* cada vez mais pequenos, o que representa um desafio para a tecnologia do silício amorfo devido à baixa mobilidade deste material, que limita a dimensão mínima dos dispositivos capaz de satisfazer os requisitos eléctricos da matriz. Também os mostradores de díodos orgânicos emissores de luz (*OLED*), em forte crescimento em termos de vendas, necessitam de *TFTs* com mobilidade de efeito de campo superior, capazes de manter correntes elevadas sem a degradação associada ao silício amorfo [2,3]. Materiais com maior mobilidade intrínseca e com maior estabilidade das características eléctricas, como é o caso do silício policristalino, são a solução para este problema, não só porque permitem o fabrico de transístores para o endereçamento do mostrador, como possibilitam também o fabrico e integração da electrónica de controlo das matrizes activas de *LCD* ou *OLED* no mesmo substrato do mostrador [4]. Esta última aplicação permite não só a simplificação do

processo de fabrico, como abre também a porta à utilização de *TFTs* em circuitos microelectrónicos mais complexos, produzidos em substratos de baixo custo.

6.2. Perspectiva histórica

A história do *TFT* encontra-se um pouco mascarada pelo estrondoso desenvolvimento dos transístores bipolar e de efeito de campo, baseados no silício cristalino. Contudo, o conceito de transistor de filme fino e suas potenciais aplicações são anteriores ao aparecimento do dispositivo que esteve na origem do nome transistor. No ano de 1933, Lilienfield publicou uma patente do que pode ser considerada a descrição do primeiro dispositivo electrónico de efeito de campo capaz de controlar correntes eléctricas (Figura 6.1), tendo como camada activa um filme fino de sulfureto de cobre (Cu_2S) e óxido de alumínio (Al_2O_3) como dieléctrico [5]. Outras patentes se seguiram, mas estas geraram muita controvérsia pois a sua descrição revelava pouco conhecimento sobre semicondutores como uma classe de sólidos. Existe quem considere que a primeira descrição de um *TFT* com base na física dos materiais semicondutores, nomeadamente a variação de condutividade com a temperatura, inversa à dos metais, e a existência de semicondutores tipo-p, apareceu em 1935 na patente de Heil [6]. Contudo não existe prova de que estes dispositivos tenham realmente sido produzidos.

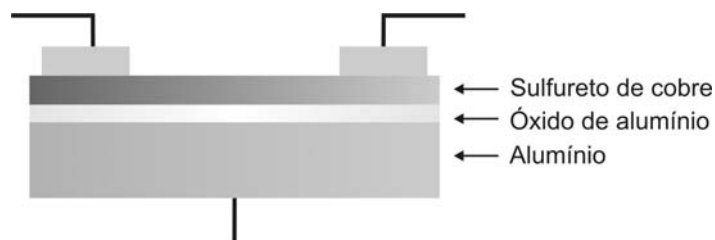


Figura 6.1 – Estrutura do *TFT* proposto por Lilienfield em 1933. Adaptado da referência [5].

Apesar do conceito datar da década de 30, apenas em 1962 Weimer produziu o primeiro *TFT* com a estrutura que é hoje mais comum (Figura 6.2). Foi utilizado sulfureto de cádmio (CdS) policristalino, monóxido de silício (SiO) como dieléctrico e ouro (Au) como contacto de fonte, dreno e porta, tendo vidro como substrato [7]. Os *TFTs* foram inicialmente vistos como uma alternativa de baixo custo aos transístores de semicondutores cristalinos, mas depressa se percebeu que sofriam de limitações ao nível de desempenho, nomeadamente estabilidade e velocidade de comutação. Isto era em grande parte devido à pouca maturidade de tecnologia de deposição de dieléctricos e à grande densidade de defeitos existente nos semicondutores mais utilizados como camada activa; primeiro sulfureto de cádmio (CdS) e posteriormente seleneto de cádmio (CdSe).



Figura 6.2 – Esquema do primeiro TFT produzido por Weimer. Adaptado da referência [7].

De um ponto de vista prático, o anúncio de um *TFT* de silício amorfo por Le Comber, em 1979, pode ser considerado um marco histórico [8]. As correntes no estado ligado (I_{on}) na ordem de microamperes e correntes no estado desligado (I_{off}) próximas de 1 nanoampere eram suficientes para endereçar uma matriz activa num mostrador de cristal líquido, uma aplicação sugerida para este tipo de dispositivos por Lechner em 1971 [9]. Beneficiando do tremendo investimento feito em células solares de silício amorfo, a tecnologia de produção deste material encontrava-se bem dominada. A deposição em grandes áreas, tal como a deposição do próprio dieléctrico, era feita usando a técnica de *PECVD*, no mesmo sistema, evitando a contaminação da interface. Talvez ainda mais importante, a temperatura máxima de processo era inferior a 350°C, permitindo a utilização de substratos de baixo custo, como o vidro comercial. Não restavam muitas dúvidas que os resultados apresentados por LeComber indicavam que o silício amorfo seria o eleito para a aplicação de *TFTs* em mostradores de cristal líquido.

Contudo, na década de 80 nasceu a ideia de *TFTs* de superior desempenho visando outras aplicações, como por exemplo, o fabrico dos circuitos de endereçamento das matrizes. A mobilidade apresentada pelos transístores de silício amorfo não é suficiente para a produção de circuitos lógicos, sendo necessário utilizar materiais com maior mobilidade intrínseca. Os materiais policristalinos, como o CdSe [10] já há muito suscitavam interesse devido à alta mobilidade dos portadores. Contudo, a mesma razão que conduziu ao sucesso do silício amorfo levaria ao interesse no seu “irmão” policristalino: a abundância e conseqüente menor custo. Em 1980 foi apresentado o primeiro *TFT* de silício policristalino por um grupo da *IBM* [11]. Utilizando material crescido por deposição química de vapores e SiO₂ obtido por oxidação térmica, obteve-se uma mobilidade de efeito de campo a rondar 50 cm²V⁻¹s⁻¹. Dois anos depois, tanto a *IBM* como a *Mitsubishi*, utilizavam cristalização por laser para melhorar a mobilidade e reduzir a tensão de funcionamento, obtendo valores de 400 cm²V⁻¹s⁻¹ para dispositivos de canal tipo n [12,13]. Contudo, os *TFTs* de silício policristalino requeriam altas temperaturas de processamento, além de possuírem elevada corrente *off* e, conseqüentemente, razão *on/off* baixa, o que limitava a sua aplicação em mostradores de alta densidade.

Foi em 1990 que a grande revolução na área dos *TFTs* de silício policristalino aconteceu quando Stupp anunciou a produção de dispositivos tipo n com correntes *off* na casa de 0,1 picoamperes, razões *on/off* de 10^{10} e mobilidade de efeito de campo de $35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [14]. A obtenção destes resultados deveu-se a utilização da recristalização de silício policristalino previamente amorfizado, sendo posteriormente hidrogenado de modo a passivar defeitos nas fronteiras de grão, o que permitiu baixar a corrente *off* e aumentar a corrente *on*. No ano seguinte na *Seiko-Epson*, Little apresentava resultados semelhantes a partir da cristalização de estado sólido de silício amorfo [15].

O problema continuava a ser o uso de substratos de elevado custo, devido à elevada temperatura necessária para a cristalização. A motivação nos anos seguintes centrou-se na redução da temperatura de cristalização do silício amorfo. Várias técnicas desenvolveram-se entretanto e, hoje em dia, valores de mobilidade de efeito de campo a rondar $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, com razões *on/off* superiores a 10^7 , são obtidos em dispositivos tipo n utilizando a cristalização induzida por metal (*MIC* e *MILC*) [16,17] podendo superar os $500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ utilizando a cristalização por laser [18].

A perspectiva histórica sobre *TFTs* não ficaria completa se não fossem referidas duas novas classes de materiais que no futuro próximo poderão conquistar o seu espaço como camada activa nestes dispositivos. De um lado existem os materiais orgânicos, cujos primeiros dispositivos foram desenvolvidos em 1986 por Tsumura, embora com mobilidade de efeito de campo reduzida, a rondar $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [19]. Desde então grandes progressos foram conseguidos e hoje em dia *TFTs* à base de pentaceno, processados à temperatura ambiente, apresentam mobilidade de efeito de campo próxima da conseguida no silício amorfo, sendo estes dispositivos potenciais candidatos à aplicação em mostradores flexíveis [20].

Existem também os *TFTs* com óxidos semicondutores transparentes como camada activa. Apesar do primeiro registo de um dispositivo deste tipo datar de 1964 [21], apenas mais recentemente foram apresentados dispositivos com características eléctricas interessantes. A mobilidade de efeito de campo típica, usando óxidos multicomponente, situa-se entre a do silício amorfo e a do silício policristalino, podendo estes dispositivos ser totalmente transparentes, e também produzidos a baixa temperatura [22,23].

6.3. Estrutura e princípio de funcionamento

Um *TFT* é um transistor de efeito de campo de porta isolada em que a corrente que flui entre os eléctrodos de fonte e dreno é modelada no mesmo princípio básico de um *MOSFET*, isto é, pelo potencial aplicado na porta. A terminologia de porta, fonte e dreno deve-se a

Schokley e seus colaboradores quando apresentaram a teoria de um transistor de efeito de campo de junção, em 1952 [24]. No esquema em vista transversal apresentado na Figura 6.3 é possível observar a semelhança na configuração de ambos os dispositivos.

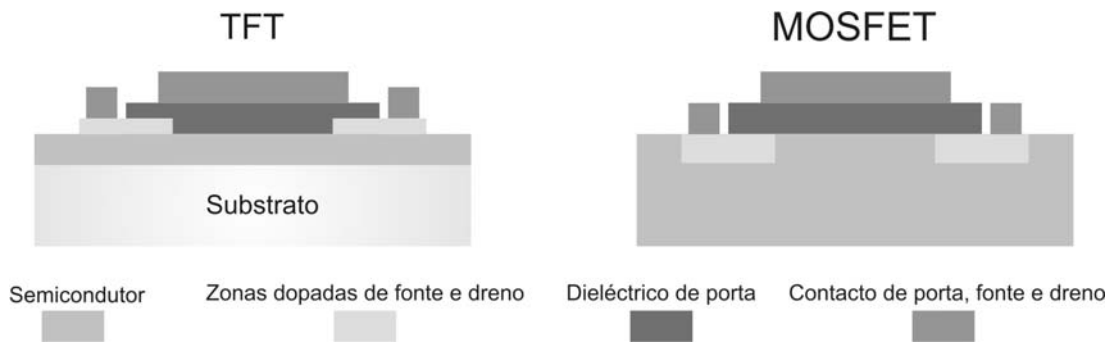


Figura 6.3 – Representação em secção de um *TFT* e de um *MOSFET*.

Além das propriedades do material semicondutor, normalmente silício cristalino no caso do *MOSFET* e silício amorfo/policristalino nos *TFTs*, a grande diferença é a utilização de filme fino em vez do semicondutor em volume. Devido a este facto, estes dispositivos podem adquirir diferentes configurações, dependendo da ordem em que são depositadas as camadas que os constituem. As mais comuns baseiam-se na configuração horizontal, estando a nomenclatura utilizada para classificar os *TFTs* relacionada com a posição do eléctrodo de porta relativamente aos eléctrodos de fonte e dreno e na ordem de deposição das camadas.

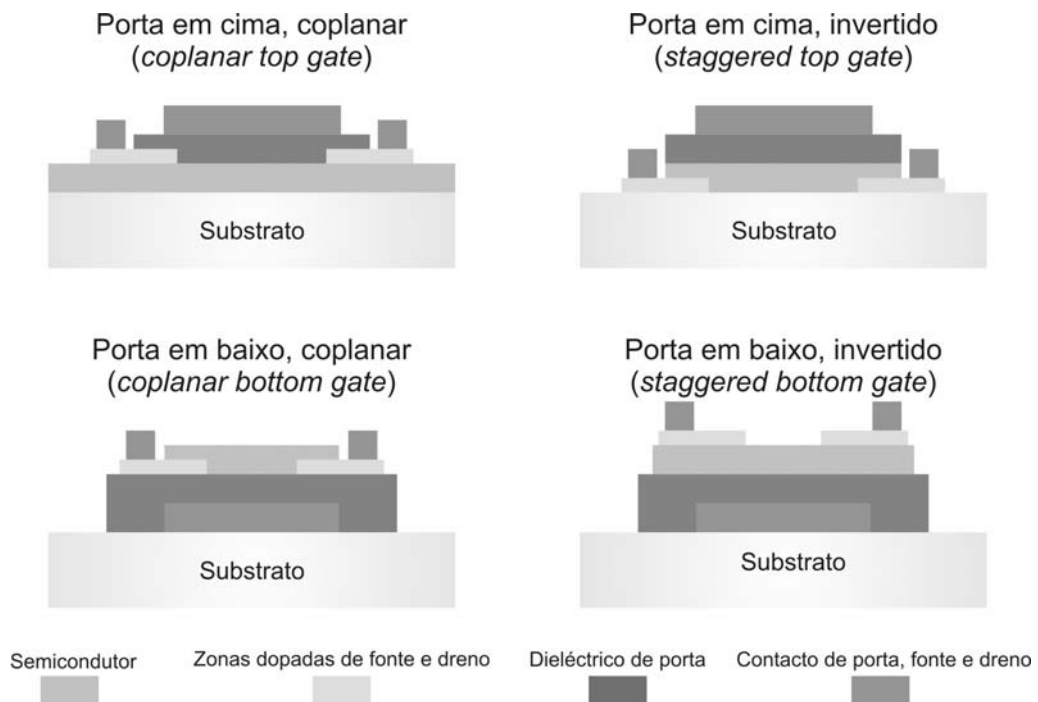


Figura 6.4 – Configurações horizontais possíveis em *TFTs*.

A configuração invertida de porta inferior (*staggered bottom gate*) tem sido a mais utilizada em *TFTs* de silício amorfo a nível industrial por apresentar algumas vantagens em termos de processamento como, por exemplo, redução de etapas litográficas e possibilidade de obter estruturas auto-alinhadas. Porém, a sua aplicação a dispositivos de silício policristalino levanta alguns problemas como a degradação do dieléctrico devido às técnicas e/ou superiores temperaturas de processamento, ou a presença de camadas de incubação. Assim, têm sido preferidas as configurações invertida e coplanar de porta superior (*staggered/coplanar top gate*), onde o dieléctrico é depositado sobre o semiconductor.

No que diz respeito ao modo de funcionamento, a diferença entre os *TFTs* e os *MOSFET* reside no facto de nos primeiros ser utilizado o semiconductor intrínseco (ou praticamente intrínseco), funcionando o dispositivo no regime de acumulação, enquanto nos segundos o semiconductor é dopado, funcionando no regime de inversão. Ainda assim, a teoria desenvolvida para descrever o comportamento eléctrico destes últimos, é aplicável também em *TFTs* [25]. São assumidos alguns pressupostos como a formação de uma interface ideal entre o silício e o dieléctrico, a existência apenas de corrente de deriva, a mobilidade constante dos portadores na camada de inversão, dopagem do canal uniforme, e corrente inversa desprezável. Além disso, assume-se também que o campo eléctrico transversal no transistor é muito superior ao longitudinal - aproximação gradual de canal (*channel gradual approximation*).

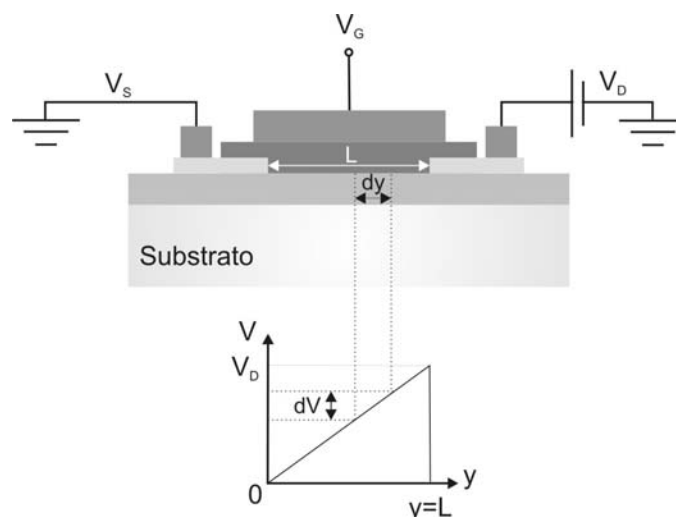


Figura 6.5 – Aproximação gradual de canal para um *TFT*.

A Figura 6.5 mostra a aproximação gradual de canal de largura W e comprimento L para um *TFT*. Quando uma tensão positiva é aplicada na porta ($V_{GS} > 0$ no caso da condução por electrões) acontece a acumulação dos portadores de carga junto da interface silício/dieléctrico. A resistência de uma secção elementar do canal é dada por [25]:

$$dR = \frac{1}{\sigma x_C \cdot W} \frac{dy}{q \cdot \mu \cdot n \cdot x_C \cdot W} \quad (6.1)$$

onde σ é a condutividade, x_C a espessura da região de acumulação, q a carga do electrão, μ a mobilidade dos portadores na banda de condução e n a concentração dos mesmos. A diferença de potencial ao longo de cada secção será:

$$dV = I_{DS} \cdot dR = \frac{I_{DS} \cdot dy}{q \cdot \mu \cdot n \cdot x_C \cdot W} = \frac{I_{DS} \cdot dy}{Q_n(y) \cdot \mu \cdot W} \quad (6.2)$$

onde $Q_n(y)$ é a carga total na região de acumulação ($q \cdot x_C \cdot n$). Assim sendo, a corrente entre o dreno e a fonte (I_{DS}) é dada por:

$$I_{DS} \cdot dy = Q_n(y) \cdot \mu \cdot W \cdot dV \quad (6.3)$$

A corrente de dreno é obtida por integração ao longo do comprimento do canal.

$$I_{DS} \int_0^L dy = \frac{\mu \cdot W}{L} \int_0^{V_D} Q_n(y) \cdot dV \quad (6.4)$$

A carga total na região de acumulação é dada pela soma da carga induzida pela porta com a necessária para que ocorra a formação do canal ($n_T q$):

$$C_i [V_{GS} - V(y)] + n_T q = C_i [V_{GS} - V(y)] - C_i V_T \quad (6.5)$$

onde V_T é a tensão limiar de funcionamento. Assim sendo:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_{FE} \cdot C_i \int_0^{V_D} [V_{GS} - V_T - V(y)] \cdot dV = \frac{W}{L} \mu_{FE} \cdot C_i \left[(V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (6.6)$$

onde C_i é a capacidade do dieléctrico de porta. Quando uma tensão pequena é aplicada entre o dreno e a fonte ($V_{DS} \ll V_{GS}$), a expressão (6.6) pode ser simplificada:

$$I_{DS} \approx \frac{W}{L} \mu_{FE} \cdot C_i (V_{GS} - V_T) V_{DS} \quad (6.7)$$

Isto significa que a corrente varia linearmente com a tensão aplicada entre o dreno e a fonte, conhecido por regime linear. A tensão limiar de funcionamento (V_T) e a mobilidade de efeito de campo (μ_{FE}) são obtidas através da condutância (g_d) ou da transcondutância (g_m).

$$g_d = \left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{DS}} \right|_{V_{GS}=cte} = \frac{W}{L} \mu_{FE} \cdot C_i (V_{GS} - V_T) \quad (6.8a)$$

$$g_m = \left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{DS}=cte} = \frac{W}{L} \mu_{FE} \cdot C_i \cdot V_{DS} \quad (6.8b)$$

Quando o valor de V_{DS} se aproxima da diferença entre a tensão de porta e a tensão limiar de funcionamento ($V_{GS} - V_T$), a diferença de potencial no canal do lado do dreno diminui, deixando de ser suficiente para acumular portadores livres, não ocorrendo a formação do

mesmo – estrangulamento do canal. Para $V_{DS}=V_{GS}-V_T$, a corrente I_{DS} deixa de ser função de V_{DS} , saturando, sendo dada por:

$$I_{DS} \approx \frac{W}{2L} \mu_{FE} \cdot C_i (V_{GS} - V_T)^2 \quad (6.9)$$

Este regime de funcionamento é conhecido por saturação, sendo o valor da condutância nulo (não há variação de I_D com V_D) e a transcondutância dada por:

$$g_m = \left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{DS}=cte} = \frac{W}{L} \mu_{sat} \cdot C_i (V_{GS} - V_T) \quad (6.10)$$

Note-se que a sigla μ_{FE} foi substituída por μ_{sat} de modo a distinguir a mobilidade obtida nos dois regimes. Idealmente os valores seriam iguais, mas na prática o valor do segundo é, normalmente, superior. Isto acontece porque o efeito da resistência série, introduzida pelos contactos (desprezada na equação 6.6), e que reduz a diferença de potencial real ao longo do canal, é menos pronunciado no regime de saturação. A redução da resistência série pode ser conseguida utilizando camadas dopadas tipo n entre os eléctrodos de fonte e dreno e o semiconductor, no caso da condução por electrões, que permitem também bloquear a corrente inversa de buracos. Uma outra origem da resistência série é a limitação por efeito de carga espacial da corrente entre o contacto tipo n e o canal [26]. Esta pode ser reduzida pela utilização de um filme suficientemente fino de semiconductor com uma baixa densidade de defeitos.

6.4. Caracterização eléctrica de *TFTs*

A caracterização eléctrica de *TFTs* passa, numa primeira análise, pela obtenção das suas características de transferência e de saída, sendo assim possível obter informação quantitativa e qualitativa sobre os dispositivos. Os parâmetros típicos que determinam a qualidade de um *TFT* podem ser todos obtidos a partir das curvas de transferência. São eles a mobilidade de efeito de campo (μ_{FE}) ou saturação (μ_{sat}), tensão limiar de funcionamento (V_T), variação sub-limiar de funcionamento (S) e razão *on/off*. Através da curva de saída pode ser aferida, por exemplo, a qualidade dos contactos de fonte e dreno, podendo ser também utilizada para o cálculo da mobilidade de saturação.

6.4.1. Característica de transferência

A característica de transferência, também conhecida por curva de transferência ou de entrada, é obtida medindo, para uma determinada tensão (V_{DS}), a corrente que flui entre a fonte e o dreno do transistor (I_{DS}), em função da tensão de porta (V_{GS}).

Como foi já referido quando da descrição do seu funcionamento, os *TFTs* podem operar no regime linear e saturação. Assim sendo, é recorrente obter as curvas de transferência nestes dois regimes, calculando-se a mobilidade em ambos. Com base na equação (6.8b), no regime linear, a mobilidade de efeito de campo (μ_{FE}) é dada por:

$$\mu_{FE} = \frac{g_m}{\frac{W}{L} C_i \cdot V_{DS}} \quad (6.11)$$

Quanto menor for V_{DS} , mais exacto será o valor calculado, pois também mais exacta é a aproximação feita na equação (6.7). Quando no regime de saturação, a mobilidade é dada por:

$$\mu_{SAT} = \frac{\left(\frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_{GS}} \right)^2}{\frac{W}{2L} C_i} \quad (6.12)$$

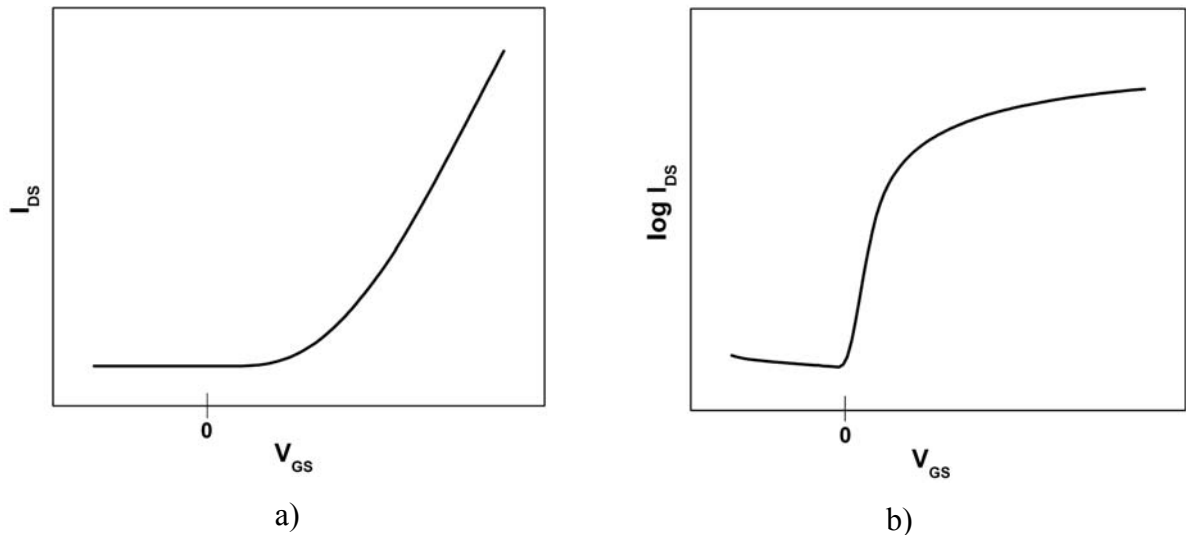


Figura 6.6 – Curva de transferência de um *TFT*: a) representação linear e b) representação logarítmica.

A tensão limiar de funcionamento (V_T) é calculada por regressão na região linear da transcondutância em função da tensão V_{GS} . Para um dispositivo tipo n, como os analisados no decorrer deste trabalho, o *TFT* diz-se de enriquecimento, caso o seu valor seja positivo, ou de depleção, caso seja negativo.

Um outro parâmetro normalmente obtido na caracterização de *TFTs* é a variação na região sub-limiar de funcionamento (S), que está associado, essencialmente, à qualidade da interface entre o semiconductor e o dieléctrico. O valor de S , inversamente relacionado com a densidade de estados de interface [27], é obtido da curva de transferência através da seguinte expressão:

$$S = \frac{\partial V_{GS}}{\partial \log(I_{DS})} \quad (6.13)$$

Por fim, mas não menos importante, pode ser também calculada a razão I_{on}/I_{off} através do quociente entre a corrente máxima e a corrente mínima que atravessa o dispositivo.

6.4.2. Característica de saída

A característica de saída, ou curvas de saída, é obtida medindo a corrente que atravessa o dispositivo em função da tensão entre a fonte e o dreno, para uma determinada tensão de porta. Por ser obtida em função de V_{DS} , na curva de saída é possível visualizar os dois modos de funcionamento do *TFT*.

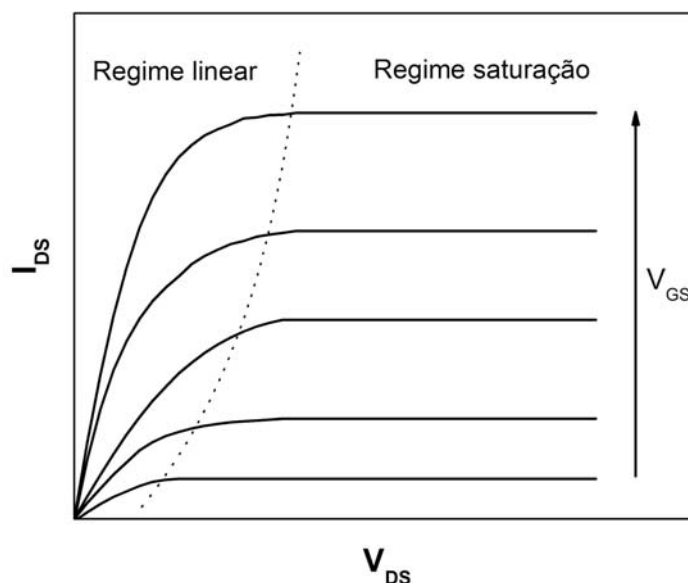


Figura 6.7 – Curvas de saída de um TFT.

A mobilidade de saturação pode ser calculada, de um modo prático, a partir das curvas de saída. Na realidade, é assim possível aferir para que valores de V_{DS} o dispositivo se encontra realmente em saturação e determinar a mobilidade através dos diferentes valores de I_{DS} obtidos com a variação de V_{GS} . Obviamente, a exactidão do valor calculado será maior quanto mais curvas forem obtidas para diferentes V_{GS} . Contudo, os parâmetros característicos de um *TFT* são, normalmente, obtidos das curvas de transferência, pelo que nas curvas saída podem ser utilizadas para aferir, por exemplo, a qualidade dos contactos de fonte e dreno, do isolamento do dieléctrico ou a saturação da corrente que atravessa o dispositivo.

Tanto as curvas de transferência como as de saída foram obtidas num analisador *Agilent 4155C*, ligado a um microprovador *Cascade M150*, instalado numa caixa escura de modo a evitar a influência da luz ambiente nas medidas. Para as curvas de transferência a

tensão de porta (V_{GS}) variou entre -10 e 50 V e a tensão de dreno (V_{DS}) entre 0,1 V e 10 V, valores que dependem dos dispositivos analisados.

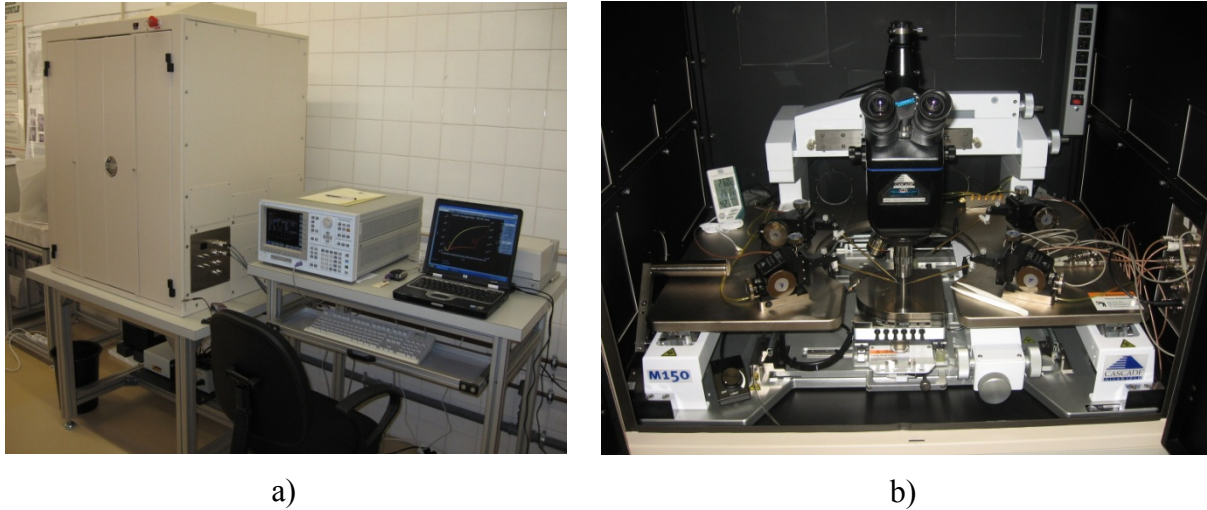


Figura 6.8 – a) Analisador Agilent 4155C e caixa escura b) Microprorador Cascade M150.

6.5. Características eléctricas de *TFTs* de silício policristalino

No capítulo 4 foi estudada a influência das diferentes técnicas de produção de filmes finos de silício policristalino, quer por deposição directa, quer por cristalização, nas suas propriedades estruturais e eléctricas. Foi verificado que os filmes cristalizados apresentavam características melhores para posterior aplicação em *TFTs*, mais notório no caso dos obtidos pela técnica de *MIC*. Assim, e numa primeira fase, pretendeu-se demonstrar isso mesmo, produzindo-se dispositivos com camada activa obtida pelas diferentes técnicas estudadas. De salientar que esta etapa decorreu ainda antes do estudo e optimização dos dieléctricos de elevada permitividade, pelo que se decidiu optar por *TFTs* com uma estrutura simplificada, utilizando um conjunto eléctrodo de porta/dieléctrico comercial, cedido pela empresa *Planar Systems*.

Numa fase posterior, já depois do desenvolvimento dos dieléctricos de elevada permitividade, nomeadamente o óxido de háfnio, este foi integrado em *TFTs* de silício policristalino, numa configuração mais convencional. Neste caso, e após optimização do processo, decidiu-se utilizar a técnica de *MILC*, de modo a reduzir a contaminação por metal na região do canal.

Ainda nesta secção serão apresentados resultados da integração do óxido de háfnio em *TFTs* de silício nanoestruturado, de modo a comparar o seu desempenho com os dispositivos de silício policristalino e demonstrar que este tipo de dieléctricos pode ser uma opção para *TFTs* com diferentes camadas activas.

6.5.1. TFTs de silício policristalino obtido por LPCVD, SPC e MIC

De modo a verificar o efeito que a técnica de preparação do silício policristalino tem no desempenho de *TFTs*, foram produzidos dispositivos em configuração *bottom gate* utilizando vidro coberto com óxido de índio dopado com estanho (*ITO – Indium Tin Oxide*) e uma multicamada de óxido de alumínio e óxido de titânio (*ATO – Aluminium Titanium Oxide*) funcionando como eléctrodo de porta e dieléctrico, respectivamente. Esta foi a configuração escolhida, pois permite eliminar duas etapas litográficas, facilitando o processamento dos dispositivos.

6.5.1.1. Produção dos dispositivos

Uma vez que tanto o eléctrodo de porta como o dieléctrico são comuns e se encontravam já depositados no substrato de vidro, a produção dos *TFTs* iniciou-se com a deposição da camada activa de silício. Foi escolhida uma espessura de 150 nanómetros de modo a possibilitar a coalescência de grão no silício policristalino depositado directamente por *LPCVD*, o que desde logo representa uma limitação desta técnica. As condições de deposição e cristalização do silício encontram-se detalhadas na Tabela 6.I. A definição da região do canal foi efectuada por fotolitografia conjuntamente com erosão reactiva por plasma (*RIE*).

Numa fase seguinte foi depositada uma camada de silício policristalino dopado tipo n por *LPCVD* a 625° C e 26 Pa, usando um fluxo de 30 sccm de fosfina (PH_3). Posteriormente foi depositado um filme de alumínio sobre todo o substrato pela técnica de evaporação térmica assistida for feixe de electrões. Utilizando fotolitografia foram definidos no metal os eléctrodos de fonte e dreno por erosão química, que serviram de máscara à erosão por plasma da camada dopada, previamente depositada por *LPCVD*. O comprimento e largura do canal definidos pelos contactos de fonte e dreno foi de 460 micrómetros, numa razão de W/L igual a 1. A estrutura dos dispositivos é esquematizada na Figura 6.9 e a Tabela 6.I resume as condições de preparação destes dispositivos.

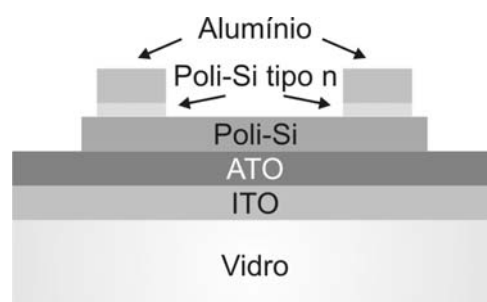


Figura 6.9 – Esquema da configuração dos TFTs de silício policristalino.

Tabela 6.1 – Condições de processamento de *TFTs* de silício policristalino obtido por diferentes técnicas utilizando *ATO* como dielétrico.

Camada activa	Condições de preparação	Dielétrico (200nm)	Fonte e dreno (200nm)	Contacto de porta (220 nm)
<i>LPCVD</i>	625°C			
	26,6 Pa			
	30 sccm SiH ₄			
<i>SPC</i>	a-Si LPCVD	<i>ATO</i>	Alumínio	<i>ITO</i>
	550°C, 40 Pa			
	30 sccm SiH ₄	<i>ALD</i>	Evaporação CE	<i>ALD</i>
	SPC 600-650°C 5-20h	<i>Plannar</i>		<i>Plannar</i>
<i>MIC</i>	a-Si LPCVD	<i>Systems</i>		<i>Systems</i>
	550°C, 40 Pa			
	30 sccm SiH ₄			
	MIC 500°C 0,5-2 nm Ni 5h			

No caso da deposição directa de silício policristalino por *LPCVD*, foi apenas escolhida a temperatura de deposição de 625°C. Foi observada uma pequena deformação nos substratos de vidro, visível no deslocamento das marcas de alinhamento das máscaras utilizadas na litografia, em filmes depositados a 650°C. Apesar de a mesma temperatura ter sido utilizada na cristalização por *SPC*, recorde-se que o processo de *LPCVD* é efectuado em vácuo, o que pode contribuir para diminuir ligeiramente o ponto de deformação do vidro *Corning 1737*. No caso da técnica de *SPC* foi também utilizada uma temperatura de 600°C de modo a comparar o efeito da temperatura de cristalização. Preferiu-se este valor relativamente a 575°C de modo a estabelecer um compromisso aceitável com o tempo de processo. Por fim, no que diz respeito aos filmes obtidos por *MIC*, utilizaram-se diferentes espessuras de níquel na cristalização da camada activa de silício, de modo a poder verificar também em que medida afecta o desempenho dos *TFTs* produzidos.

6.5.1.2. Características eléctricas

Na Figura 6.10 encontra-se a curva de transferência de um *TFT* com camada activa de silício policristalino depositado directamente por *LPCVD* a 625°C. Desde logo é visível que a tensão limiar de funcionamento é elevada (superando 20 V), sendo que a transcondutância (g_m) parece saturar próximo da tensão de porta máxima utilizada (50 V). O valor da mobilidade de efeito de campo obtido ronda 1,7 cm².V⁻¹.s⁻¹, situando-se entre os obtidos para *TFTs* com activa de silício amorfo [28] e os melhores encontrados na literatura para o silício policristalino depositado directamente por *LPCVD*, sempre abaixo de 10 cm².V⁻¹.s⁻¹,

normalmente entre 5 e $8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [29-33]. Porém existem também resultados publicados em que a mobilidade de efeito de campo é inferior a $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [34]. Isto é reflexo da forte dependência da estrutura e tamanho de grão com as condições de deposição e espessura dos filmes [31,34].

Dois dos factores mais limitativos no desempenho de *TFTs* de silício policristalino são a elevada densidade de defeitos nas fronteiras de grão e os próprios defeitos intragranulares, contribuindo para o aparecimento de estados de cauda, ou mesmo estados localizados no hiato energético [35]. Como foi verificado no capítulo 4, a contribuição da condução por estados localizados é significativa em filmes de silício policristalino obtidos por *LPCVD*, o que afecta negativamente a mobilidade de efeito de campo em *TFTs*. As fronteiras de grão actuam também como barreiras de potencial, ocorrendo a dispersão (*scattering*) de portadores nessas regiões. Se presentes em grande número (pequeno tamanho de grão), e orientadas aleatoriamente em relação à direcção de fluxo de carga no canal, contribuem também para a degradação da mobilidade dos portadores [36]. Este efeito é mais significativo num dispositivo com um canal de 460 micrómetros onde o tamanho de grão não supera 100 nanómetros (verificado também no capítulo 4).

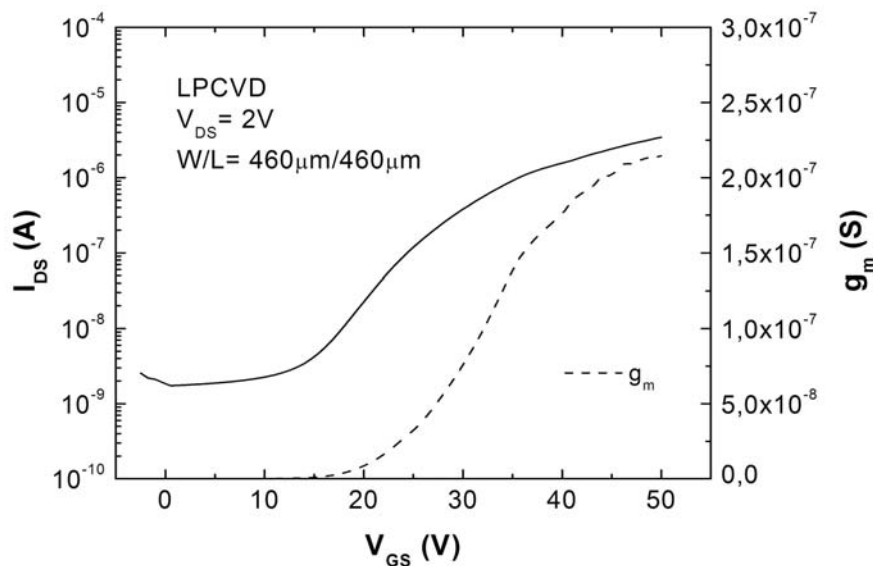


Figura 6.10 – Curva de transferência de um *TFT* com camada activa de silício policristalino depositado por *LPCVD* a 625°C .

Além de limitar a corrente no estado *on*, o elevado número de fronteiras de grão e defeitos intragranulares existentes nos filmes depositados por *LPVCD*, ao criar estados localizados, é responsável também pelo aumento da corrente no estado *off*, que acontece por emissão termiônica de portadores armadilhados para campos eléctricos moderados, como é o caso [37,38]. A razão *on/off* encontra-se assim limitada, rondando apenas 10^3 .

Em filmes de silício policristalino depositados por *LPCVD* existe também uma região de incubação, que se caracteriza por ser uma zona amorfa ou de pequenas cristalites e elevada densidade de defeitos, devido à baixa incorporação de hidrogénio que não possibilita a passivação dos mesmos [39]. Como resultado da configuração destes *TFTs*, esta zona encontra-se na interface com o dieléctrico o que, aliado à elevada densidade de centros armadilha existente (relembre-se a forte contribuição da condução por salto), degrada significativamente as características sub limar de funcionamento, traduzindo-se pelo aumento do parâmetro S , que excede 6 V/dec, e pelo elevado valor de V_T (23,8V).

Quando se utiliza uma camada activa de silício policristalino obtido por cristalização as melhorias nas características eléctricas dos *TFTs* são notórias, como pode ser observado na curva de transferência apresentada na Figura 6.11. Desde logo a corrente que atravessa o dispositivo é superior, o que se reflecte no valor da transcondutância, que aumenta quase uma ordem de grandeza quando a camada activa é cristalizada por *SPC* a 600°C. A mobilidade de efeito de campo apresenta o mesmo comportamento, atingido o valor de $8,65 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, sendo menor quando a cristalização ocorre a 650°C (Tabela 6.II). Isto acontece, como foi verificado no capítulo 4, porque as propriedades eléctricas do silício obtido por *SPC* são melhores quando a temperatura de cristalização é menor (maior tamanho de grão) [40-42].

Além de melhorias no valor de mobilidade, filmes de silício policristalino obtidos por cristalização permitem diminuir também a corrente *off*, com a razão *on/off* a ser uma ordem de grandeza superior à conseguida com filmes depositados por *LPCVD*. A qualidade cristalina do silício policristalino obtido por *SPC* é superior, com redução dos defeitos intragranulares [43]. Além disso, a inexistência da camada de incubação com elevada densidade de defeitos reduz também a densidade de centros armadilha na camada activa.

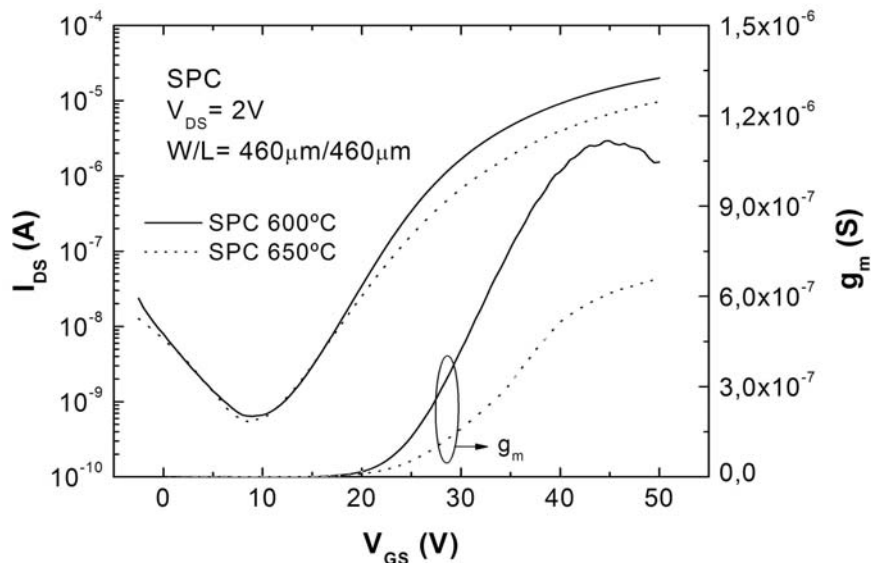


Figura 6.11 - Curva de transferência de um TFT com camada activa obtida por *SPC*.

Porém, o tamanho de grão obtido por *SPC* continua a ser pequeno, como sugerem os resultados apresentados no capítulo 4, mantendo-se uma elevada densidade de fronteiras de grão. Isto significa que continua a existir um elevado número de barreiras de potencial e dispersão de portadores nessas regiões, afectando as características eléctricas dos dispositivos. A tensão de porta a aplicar terá de compensar o efeito das barreiras de potencial, por isso o valor da tensão limiar de funcionamento permanece elevado. Contudo, deixa de existir a zona de incubação na interface com o dieléctrico, o que contribui para a redução da densidade de estados armadilha nessa região, explicando a redução no parâmetro *S* para 3,87 V.

Uma melhoria muito significativa do desempenho dos *TFTs* acontece quando se utiliza a técnica de *MIC* para obter o silício policristalino (Figura 6.12). Isto advém, essencialmente, e como foi verificado no capítulo 4, do maior tamanho de grão, comparativamente à *SPC* e à deposição directa por *LPCVD*. A transcondutância é claramente superior, tal como a mobilidade de efeito de campo, que supera $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ no caso do *TFT* com camada activa cristalizada com 0,5 nm de níquel. O valor obtido é superior quando se utiliza uma espessura menor de metal para cristalizar o silício. Isto deve-se à redução na nucleação e aumento do tamanho de grão [43].

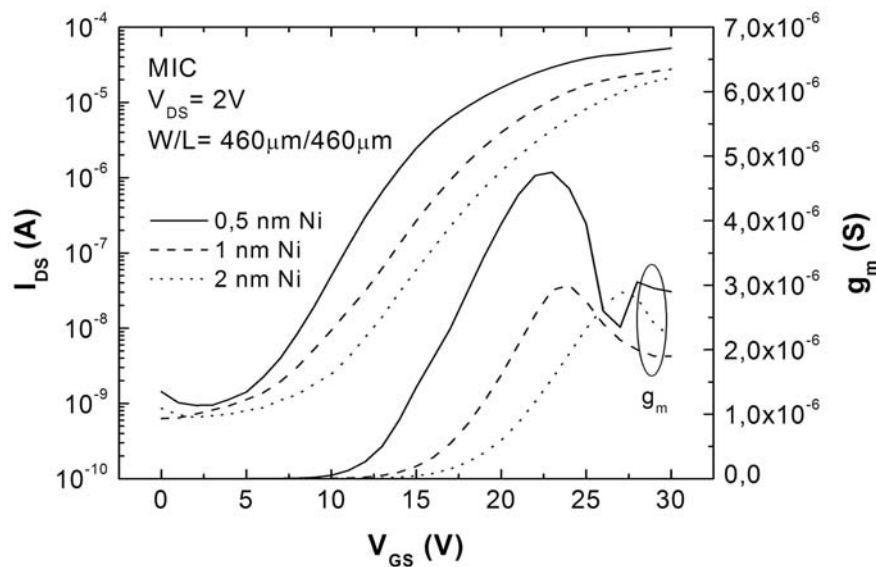


Figura 6.12 – Curvas de transferência para *TFTs* produzidos com camada activa obtida por *MIC* usando diferentes espessuras de níquel.

Apesar da superior qualidade cristalina dos filmes obtidos por *MIC* [44], o metal e/ou silicetos que ficam retidos nos silício policristalino, criam estados armadilha no hiato, que influenciam a corrente *off* dos dispositivos [45,46]. Os valores pouco diferem dos obtidos com camada activa cristalizada por *SPC*, sendo também praticamente insensível, para estas espessuras de níquel, à quantidade de metal utilizada na cristalização. No silício policristalino

obtido por *MIC* a corrente *off* é mais sensível à presença de fracções amorfas remanescentes que possam existir, do que à quantidade de níquel usada na cristalização [47]. Uma vez que os cristais crescem com orientações e formas bem determinadas, para que aconteça a cristalização de fracções amorfas que fiquem retidas entre grão é necessário que ocorra uma alteração na direcção de crescimento, mais difícil de acontecer a uma temperatura mais baixa como a utilizada no processo de *MIC*. Ainda assim, o aumento do tamanho de grão e a redução da contaminação por metal para espessuras menores de níquel permitem obter uma melhoria na corrente que atravessa o dispositivo no estado *on*, contribuindo para o ligeiro aumento na razão *on/off*.

O aumento do tamanho de grão e da qualidade cristalina possibilita uma melhoria em todos os outros parâmetros característicos relativamente à técnica de *SPC* [48,49], mais significativa para o caso da mobilidade e tensão limiar de funcionamento. E, neste caso, as diferenças são também notórias quando se utilizam menores espessuras de níquel, por redução da nucleação e aumento do tamanho de grão. A característica sub limiar de funcionamento também melhora, com redução do valor de *S*, que ainda assim é relativamente elevado. Isto indica que a qualidade da interface é também determinada pelo dieléctrico. Foi já observado pelo nosso grupo de investigação que mesmo em dispositivos com diferentes camadas activas, como em *TFTs* de óxidos semicondutores, existe também a tendência de valores de V_T superiores quando se utiliza o *ATO* comparativamente a outros dieléctricos. É sabido que esta multicamada, que termina em óxido de alumínio induz alguns problemas de estabilidade eléctrica nos dispositivos em que é utilizada [50]. Não esquecer que a própria temperatura de processamento da camada activa, sempre acima de 500°C, pode também favorecer a formação de algum composto interfacial que degrade as características da interface e conseqüentemente o desempenho eléctrico dos dispositivos.

Tabela 6.II – Parâmetros eléctricos obtidos das curvas de transferência para TFTs de silício policristalino obtido por diferentes técnicas.

Camada activa		μ_{FE} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_T (V)	<i>S</i> (V/dec)	I_{on}/I_{off}
<i>LPCVD</i>	625°C	1,71	23,8	6,09	$2,02 \times 10^3$
	600°C	8,65	23,8	3,87	$3,63 \times 10^4$
<i>SPC</i>	650°C	4,95	24,9	4,41	$1,72 \times 10^4$
	0,5 nm Ni	43,2	12,5	2,49	$5,55 \times 10^4$
<i>MIC</i>	1 nm Ni	27,2	16,5	3,19	$4,38 \times 10^4$
	2 nm Ni	26,4	18,8	3,19	$3,26 \times 10^4$

Na Tabela 6.II apresentam-se os parâmetros eléctricos calculados para os *TFTs* com camada activa obtida por diferentes técnicas, onde se confirma não só a melhoria da mobilidade, mas também uma redução da tensão limiar de funcionamento e do parâmetro S , quando se compara a cristalização por *MIC* com a *SPC* e deposição por *LPCVD*. A razão *on/off* pode ser melhorada por optimização da espessura (diminuição, neste caso) da camada activa [51], que é de 150 nm, devido à necessidade de possibilitar a coalescência de grão por *LPCVD*.

6.5.2. Integração de óxido de háfnio como dieléctrico

Ficou patente nos resultados apresentados anteriormente que *TFTs* com camada activa cristalizada na presença de níquel apresentam melhores características eléctricas, sendo essa melhoria mais evidente quanto menor for a quantidade de metal utilizada. Contudo, o crescimento dos grãos pode ser favorecido, assim como reduzida a contaminação por metal nas zonas cristalizadas, utilizando a técnica de *MILC*. O desenvolvimento e optimização desta técnica foi feito em simultâneo com o estudo dos dieléctricos de elevada permitividade ϵ , desse modo, a integração do óxido de háfnio (HfO_2) em *TFTs* recorreu a dispositivos em que camada activa de silício policristalino foi obtida por *MILC*.

Os resultados apresentados nesta secção (os melhores que foram conseguidos) dizem respeito a dispositivos produzidos de raiz com materiais e técnicas desenvolvidas no decorrer deste trabalho. Assim optou-se por utilizar uma configuração *top gate*, mais convencional para *TFTs* de silício policristalino. Uma outra inovação passa pela eliminação das regiões dopadas de fonte e dreno. A obtenção destas regiões, a temperaturas compatíveis com substrato de vidro, pode ser feita por implantação iónica (não disponível no laboratório onde este trabalho foi desenvolvido) ou deposição directa por *LPCVD*, como foi feito nos dispositivos apresentados na secção anterior. Porém, uma vez que a troca de tubos de quartzo no sistema de *LPCVD* não é um processo prático, decidiu-se evitar a deposição de silício dopado de modo a eliminar a contaminação cruzada. Outros dois factores que limitam o uso de camadas dopadas obtidas por *LPCVD* em *TFTs* são a temperatura de processamento elevada, quando depositado directamente, e a dificuldade de cristalizar, por *MIC*, camadas amorfas dopadas com fósforo [52]. Assim sendo, uma simplificação introduzida, que pode ser também entendida como uma inovação, passa pela sua substituição por contacto directo entre o metal e o silício policristalino que forma a camada activa. Foi escolhido o crómio, pois como foi verificado no capítulo 4 este metal não reage na totalidade com o silício, além de que a temperatura utilizada no processo de *MILC* (550°C) é suficiente para a formação de silicetos. A eliminação das regiões dopadas tem sido recentemente estudada para aplicação à

produção de matrizes activas, pois além de possibilitar a eliminação de, pelo menos, duas etapas no processamento dos dispositivos, procura-se a redução da capacidade e resistência de contacto, com respectiva melhoria do tempo de resposta [53,54].

6.5.2.1. Produção dos dispositivos

A produção dos dispositivos iniciou-se com a limpeza do vidro *Corning 1737*, como foi explicado no capítulo 4 na preparação de substratos para deposição de silício por *LPCVD*. Através de fotolitografia e do processo de *lift-off* foram então definidos os eléctrodos de fonte e dreno de crómio, depositados por evaporação assistida por feixe de electrões.

A etapa seguinte consistiu na deposição de silício amorfo por *LPCVD* a 550°C . Recorrendo novamente à fotolitografia e ao processo de *lift-off* foram definidas as regiões onde se evaporou o níquel (20 nanómetros de espessura), afastadas de uma distância igual ao comprimento do canal. Os substratos foram então sujeitos a um tratamento térmico a 550°C de modo a cristalizar lateralmente a região do canal. Após esta etapa, efectuou-se novo processo litográfico de modo a definir o canal que foi, posteriormente, individualizado por erosão reactiva por plasma das zonas expostas.

Recorrendo ao processo de *lift-off*, foram definidas as zonas onde foi depositado o dieléctrico de porta por pulverização catódica. Por fim, foi evaporado alumínio sobre todo o substrato, sendo usada novamente a fotolitografia para definir o eléctrodo de porta.

Para produção destes dispositivos foi necessário desenvolver máscaras para o processo de litografia. Assim, e como foi utilizada a técnica de *MILC*, o comprimento do canal foi encurtado de modo a que o tempo de cristalização não fosse demasiado longo. Tomou-se como valor máximo aceitável o utilizado no processo de *SPC* (20 horas). É por este motivo que as dimensões destes dispositivos diferem dos apresentados anteriormente.

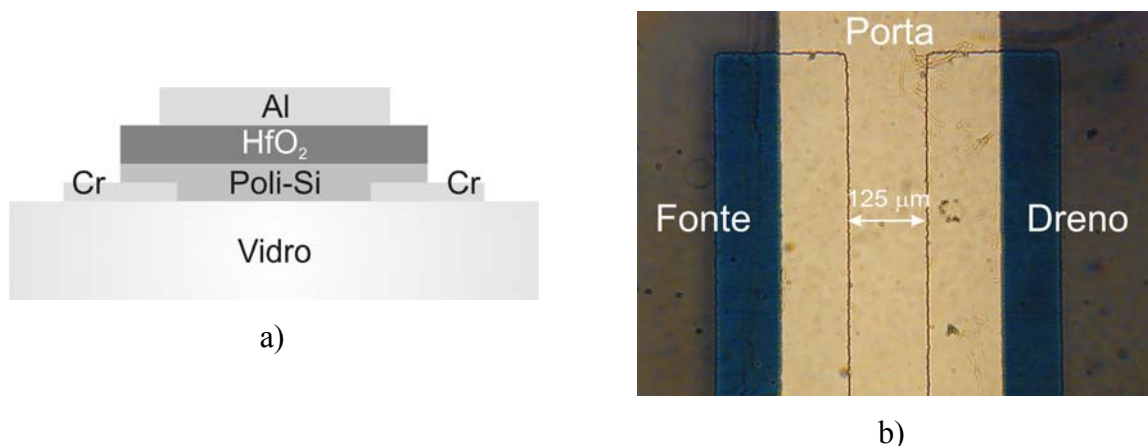


Figura 6.13 – a) Esquema do TFT de silício policristalino obtido por MILC integrando óxido de háfnio como dieléctrico; b) Imagem do TFT obtida através de microscópio óptico.

Na Figura 6.13 e na Tabela 6.III é possível conferir a configuração, técnicas, condições de preparação e espessura das diferentes camadas utilizadas nestes dispositivos.

Tabela 6.III – Condições de processamento de TFTs de silício policristalino obtido por MILC.

Camada activa (150 nm)	Dieléctrico (300nm)	Fonte e dreño (200 nm)	Contacto de porta (200 nm)
a-Si LPCVD	Pul. Catódica		
550°C	Alvo 3" HfO ₂		
40 Pa	T. amb.		
30 sccm SiH ₄	2 Pa	Crómio	Alumínio
	110 sccm	Evaporação	Evaporação
MILC	(O ₂ /Ar = 0,2)	CE	CE
550°C 20 h	200W		
2 nm Ni	(13,56 MHz)		

6.5.2.2. Características eléctricas

A curva de transferência de um *TFT* integrando óxido de háfnio como dieléctrico (Figura 6.14) mostra, desde logo, que a tensão limiar de funcionamento é bem menor comparativamente à obtida com a utilização de uma configuração *bottom gate* com o *ATO*. Como já tinha sido sugerido, esta diferença pode resultar, em parte, do próprio *ATO*. Poderia esta variação da tensão de funcionamento dever-se também à maior permitividade do óxido de háfnio comparativamente ao *ATO*. Como foi verificado no capítulo anterior, a constante dieléctrica do primeiro atingirá, no máximo, 20, enquanto para o segundo foi medido um valor de 16, desprezando o efeito de formação de uma camada interfacial. Porém, como a espessura do óxido de háfnio é superior, a diferença de capacidade não será significativa. Na prática, com base nos resultados do capítulo anterior, foi assumido o valor de 17 (aproximadamente a média entre os valores obtidos para filmes com e sem tratamento térmico a 200 °C) para a constante dieléctrica do óxido de háfnio depositado nas condições utilizadas, o que corresponde a uma capacidade por unidade de área de cerca 50 nF.cm⁻², comparativamente a 64 nF.cm⁻² no caso do *ATO*.

Porém, além do efeito do próprio dieléctrico, é expectável que o tamanho de grão seja superior quando se utiliza a técnica de *MILC*. Além disso, a presença de níquel, na forma elementar ou de silicetos, é menor, como foi confirmado no capítulo 4. Além da redução da tensão limiar de funcionamento, estes dois factores explicam também a melhoria do parâmetro *S* e da razão I_{on}/I_{off} . O grão de maior dimensão (menor a densidade de fronteiras de

grão) e menor densidade de centros armadilha originados pela reduzida contaminação por metal leva a que a corrente *off* seja menor. Isso é perceptível quando um *TFT* com um *W/L* de 16 apresenta correntes *off* da mesma ordem de outros com *W/L* de 1.

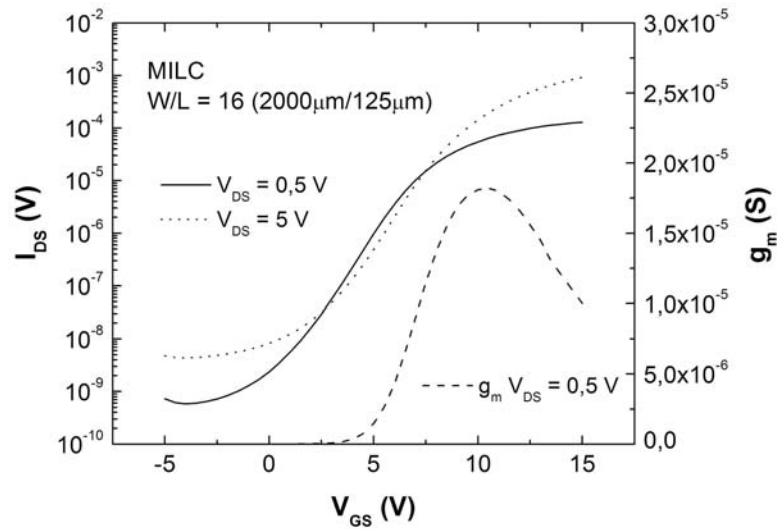


Figura 6.14 – Curva de transferência para o *TFT* com camada activa obtida por *MILC* integrando óxido de háfnio como dieléctrico.

Apesar de supostamente os grãos serem de maior dimensão e de estarem alinhados segundo o fluxo dos portadores de carga no canal, a mobilidade de efeito de campo é similar à conseguida em *TFTs* com camada activa cristalizada por *MIC*, superando $45 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Uma das explicações para este facto assenta na maior influência dos defeitos intragranulares no valor da mobilidade relativamente à densidade de fronteiras de grão [55]. Uma vez que os mecanismos de cristalização são os mesmos nos processos de *MIC* e *MILC*, não se esperam grandes diferenças na densidade e tipo de defeitos intragranulares. Outros factores poderão também explicar os valores próximos de mobilidade obtidos usando estas duas técnicas de cristalização, como a inexistência da camada dopada com influência na resistência de contacto e a própria interface com o dieléctrico. Isso mesmo será verificado mais adiante.

Apesar de não abundarem na literatura valores de comparação, pois a utilização de dieléctricos de alta permitividade em *TFTs* é uma abordagem não muito estudada e relativamente recente, os valores de mobilidade são similares aos obtidos em dispositivos produzidos com silício cristalizado por *SPC* e utilizando aluminato de lantânio (LaAlO_3) como dieléctrico [56] e muito superiores aos obtidos com óxido de háfnio [57].

Os *TFTs* foram, posteriormente, sujeitos a um tratamento térmico a 200°C em gás verde. A escolha desta atmosfera, constituída por uma mistura (em volume) de 95 % de azoto com 5% de hidrogénio, prende-se com a tentativa de evitar a oxidação dos contactos eléctricos do dispositivo. A Figura 6.15 mostra o efeito do recozimento nas características de

transferência dos *TFTs*. É notório, desde logo, um deslocamento para tensões de porta mais baixas, com valor de V_T a ser reduzido em cerca de 2 V. Já no capítulo anterior tinha sido verificado que o tratamento térmico a 200°C reduz o valor da tensão de bandas planas em estruturas *MIS* de silício cristalino e óxido de háfnio, facto relacionado com a redução da tensão limiar de funcionamento. Também o valor do parâmetro S diminui ligeiramente, o que significa uma redução na densidade de defeitos de interface, em linha com a melhoria das propriedades de interface em estruturas *MIS* após tratamento térmico a 200°C.

No que diz respeito à mobilidade de efeito de campo, ocorre uma diminuição após o tratamento térmico. Tal é atribuído, essencialmente, ao aumento da resistência de contacto, possivelmente por oxidação, mesmo numa atmosfera inerte. Prova disto é o facto da mobilidade de saturação, menos sensível a este efeito, apresentar uma variação bem menor. Apesar dos resultados do capítulo anterior não o indicarem, esta alteração no valor da mobilidade pode dever-se também à redução da constante dielétrica após tratamento térmico, por reacção com o silício ou o metal do eléctrodo de porta.

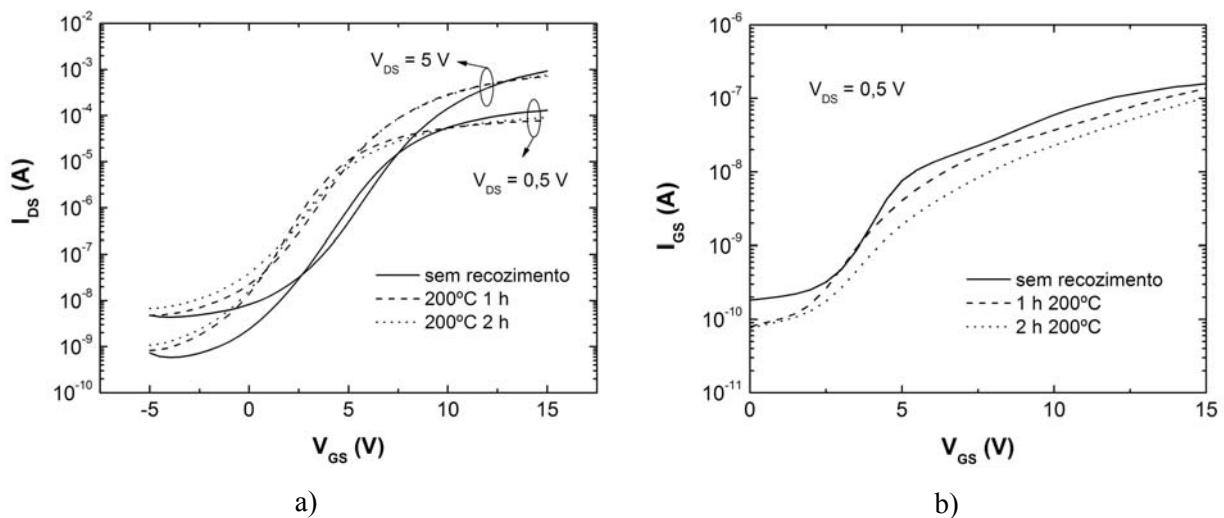


Figura 6.15 – Efeito do tratamento térmico: a) características de transferência e b) corrente de porta em *TFTs* de silício policristalino obtido por MILC integrado óxido de háfnio como dielétrico.

Tabela 6.IV – Parâmetros eléctricos de *TFT* de silício policristalino obtido por MILC integrando óxido de háfnio como dielétrico.

	μ_{FE} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_T (V)	S (V/dec)	I_{on}/I_{off}	μ_{sat} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Sem trat. térmico	45,4	4,84	1,63	$2,22 \times 10^5$	43,8
1 hora	23,2	2,04	1,42	$9,52 \times 10^4$	36,6
2 horas	24,8	2,28	1,61	$8,43 \times 10^4$	35,4

Ainda na Figura 6.15 a) é apresentada a corrente de porta, que se aproxima de 10^{-7} A para V_{GS} de 30 V. Este é um valor relativamente elevado, que pode ser influenciado pelas dimensões do transistor e pela grande sobreposição do eléctrodo de porta com os contactos de fonte e dreno. Após tratamento térmico, a corrente de porta diminui devido ao aumento ligeiro da densidade dos filmes de óxido de háfnio, como já tinha sido observado no capítulo anterior. É importante salientar que, apesar dos valores relativamente elevados de corrente de porta, os resultados obtidos representam a integração com sucesso de um dieléctrico produzido à temperatura ambiente em *TFTs*.

Em relação à curva de saída (Figura 6.16 a), não se verifica o aglomerar da corrente para baixos valores de V_{DS} , o que significa que ainda assim bons contactos de fonte e dreno são formados, mesmo sem as regiões dopadas tipo n. A utilização de crómio é uma boa alternativa para dispositivos tipo n, pois a energia da barreira de Schottky formada por silicetos deste metal é menor quando comparada com o que acontece para o silício tipo p [58].

A influência da resistência de contacto após tratamento térmico durante 2 horas é notória na curvas de saída na Figura 6.16 b, onde se verifica que o valor de I_{DS} é menor para baixas tensões V_{DS} . Apenas para valores mais elevados se verifica uma ligeira melhoria nos valores de corrente que atravessa o dispositivo, resultado da menor tensão limiar de funcionamento.

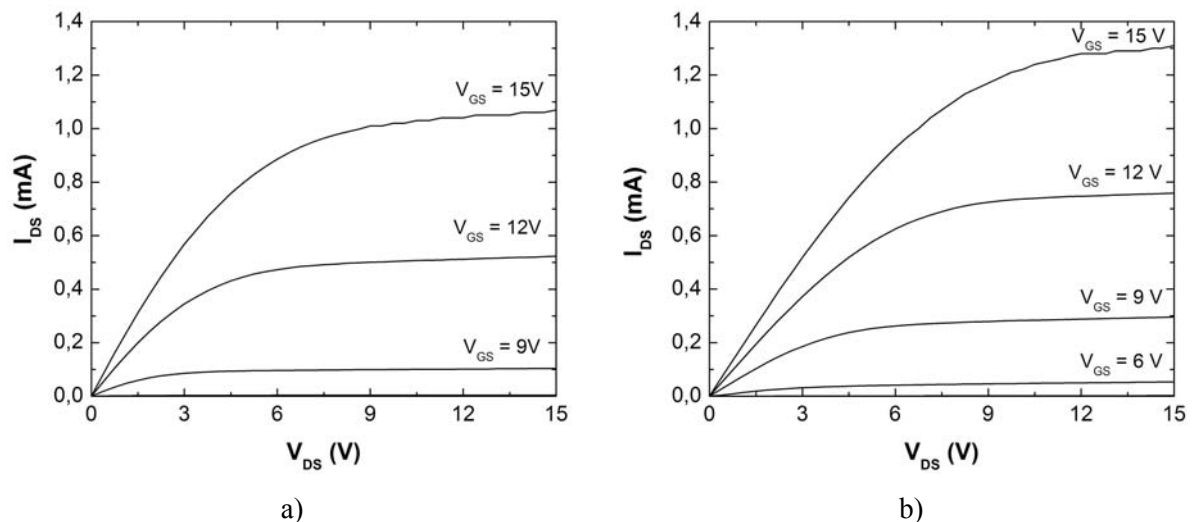


Figura 6.16 – Curvas de saída: a) sem tratamento térmico; b) após tratamento térmico a 200°C.

6.5.2.3. Influência da espessura da camada activa e comprimento do canal

O valor da corrente no estado *off* pode ser reduzido diminuindo a espessura da camada activa. Isso mesmo é comprovado na Figura 6.17 onde se encontra a curva de transferência de um *TFT*, com uma espessura de silício policristalino de aproximadamente 80 nanómetros, não sujeito a tratamento térmico pós produção.

O valor de I_{off} desce abaixo de 100 pA para uma tensão V_{DS} de 0,5 V, permitindo que a razão *on/off* supere 10^6 . Uma redução mais acentuada da corrente *off* pode ainda ser conseguida por optimização da espessura da camada activa, bem como eliminando a sobreposição da porta com a fronteira das regiões *MIC/MILC* (zona metalizada/zona cristalizada lateralmente) onde existe uma elevada densidade de defeitos [55,59-61].

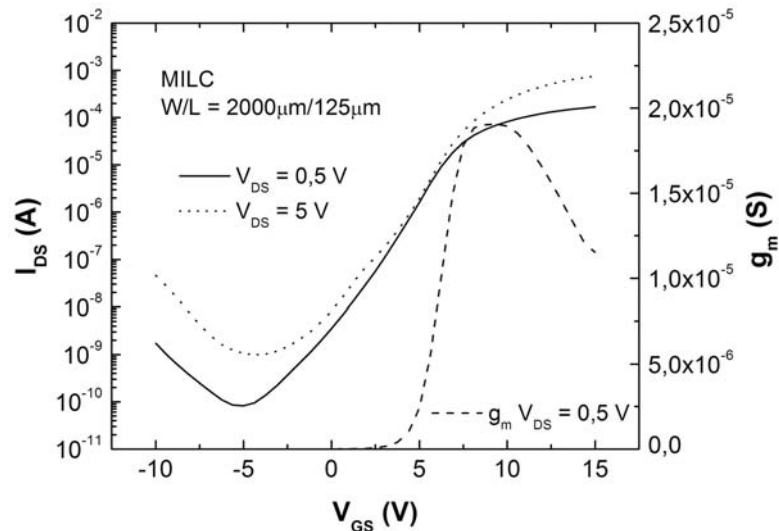


Figura 6.17 – Curva de transferência de um TFT de silício policristalino com camada activa de 80 nm.

Os restantes parâmetros eléctricos extraídos das curvas de transferência não apresentam grandes diferenças relativamente ao dispositivo com camada activa mais espessa. Apenas a mobilidade é ligeiramente superior, que pode estar relacionado com o facto de o número de defeitos diminuir quando a espessura é menor [51,62].

Tabela 6.V – Parâmetros eléctricos de um TFT de silício policristalino com camada activa de 80 nm.

μ_{FE} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_T (V)	S (V/dec)	I_{on}/I_{off}	μ_{sat} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
47,7	4,91	1,61	$2,01 \times 10^6$	52,1

A Figura 6.18 mostra as curvas de transferência para dispositivos com diferentes comprimentos de canal, de largura igual a 500 micrómetros, mantendo a espessura da camada activa em 80 nanómetros. Desde logo ocorre o aumento da corrente *off* à medida que o canal fica mais curto, devido a diminuição da resistência do mesmo. Facto mais significativo é também o aumento da corrente de fuga para tensões de porta negativas, que está relacionado

com a emissão termoiónica dos centros armadilha localizados no hiato por aumento do campo eléctrico no canal [63]. Esse efeito é mais notório quando a tensão de dreno é maior.

Ao contrário do que seria de esperar pela redução do número de fronteiras de grão, a mobilidade de efeito de campo é menor para canais mais curtos, diminuindo de $58 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para cerca de $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para o canal de 30 micrómetros. Este comportamento é atribuído ao efeito da resistência de contacto (R_c), o que é confirmado pelo facto de a diferença entre a mobilidade de saturação e a de efeito de campo ser mais significativa à medida que o comprimento do canal diminui. Isto revela que a aproximação utilizada na eliminação de camada dopada apresenta algumas limitações quando aplicada em *TFTs* de canais com comprimento mais curto. Na realidade, a mobilidade de saturação ainda aumenta quando este passa de 125 para 50 micrómetros, significando que existe como que um processo competitivo entre o efeito da diminuição das fronteiras de grão e o aumento da influência da resistência de contacto.

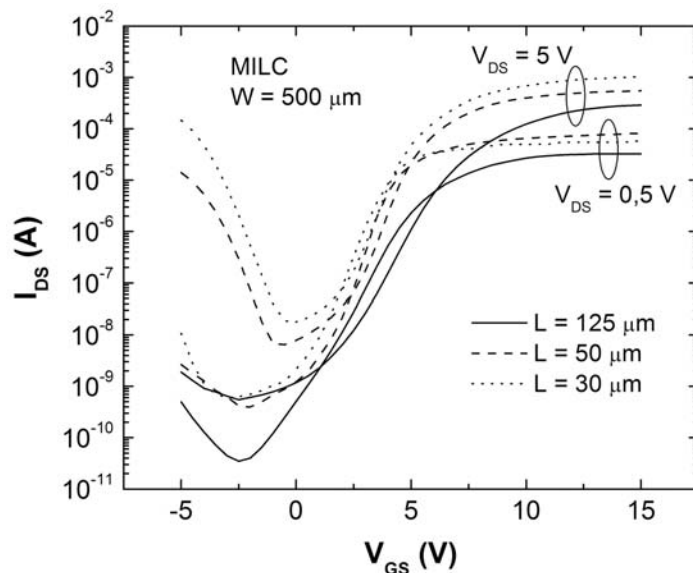


Figura 6.18 - Curva de transferência de *TFTs* de silício policristalino com diferentes comprimentos de canal.

Tabela 6.VI - Parâmetros eléctricos para *TFTs* de silício policristalino com diferentes comprimentos de canal.

	μ_{FE} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_T (V)	S (V/dec)	I_{on}/I_{off}	μ_{sat} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
125	58,1	3,48	1,15	$9,22 \times 10^5$	59,8
50	56,5	2,82	0,71	$2,05 \times 10^5$	64,9
30	41,1	2,69	0,86	$8,96 \times 10^4$	52,5

O facto da área do dispositivo ser menor à medida que o comprimento do canal diminui faz com que os defeitos existentes na interface semiconductor/dieléctrico, bem como as fronteiras de grão, sejam em menor número, o que se reflecte na redução do valor do parâmetro S e da tensão limiar de funcionamento, mesmo em dispositivos não recozidos. No entanto, como será demonstrado mais abaixo, também a resistência de contacto pode influenciar o valor de V_T .

O aumento da corrente *off* limita o valor máximo da razão *on/off* conseguido para canais mais curtos. A optimização deste parâmetro teria de ser conseguido por ajuste na espessura da camada activa

Na curva de saída para o *TFT* com um canal de 30 micrómetros (Figura 6.19 a) é perceptível o efeito da diminuição do comprimento do canal e o efeito da resistência de contacto. Não acontece uma saturação no valor de I_{DS} devido à corrente gerada por emissão de portadores armadilhados por aumento do campo eléctrico na região do dreno, o que acontece por diminuição do comprimento do canal, principalmente nas zonas com elevada densidade de defeitos como as regiões interface *MIC/MILC* [61]. Quando este campo é elevado, como acontece para valores altos de V_{DS} em dispositivos de canais curtos, a corrente I_{DS} aumenta significativamente também devido ao efeito de ionização por impacto de portadores, num fenómeno conhecido por *kink-effect* [64]. Além disso, é notório o baixo declive e o acumular de corrente para baixos valores de V_{DS} , típico quando existe uma resistência de contacto elevada [65,66].

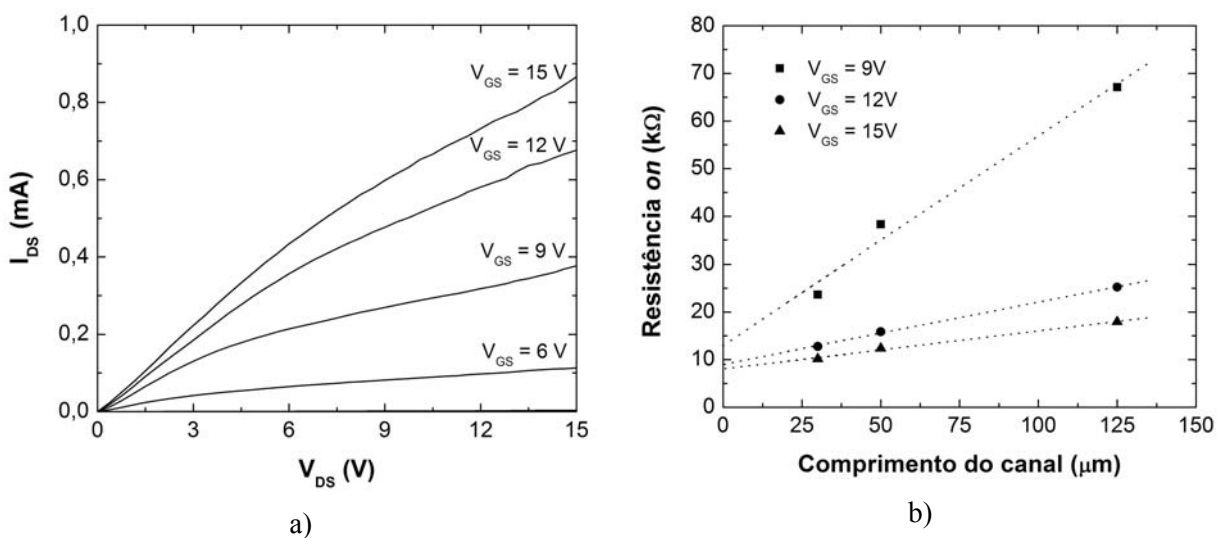


Figura 6.19 – a) Curva de saída de um TFT de silício policristalino com canal de 30 micrómetros; b) Variação da resistência *on* com o comprimento do canal.

A resistência de contacto pode ser determinada traçando a resistência no estado *on* (R_{on}) para diferentes valores de V_{GS} em função do comprimento do canal. O valor de R_{on} no

regime linear pode ser considerado como a soma da resistência do canal (R_{ch}) e da resistência de contacto (R_c), sendo dada por [67]:

$$R_{on} = \left. \frac{dV_{DS}}{dI_{DS}} \right|_{V_{DS} \rightarrow 0}^{V_{GS}} \quad (6.14)$$

Num dispositivo ideal, a intersecção do ajuste linear à variação de R_{on} com o comprimento do canal ocorreria no mesmo ponto, que determinaria a resistência de contacto. No entanto, como mostra a Figura 6.20 a), os valores determinados dependem do valor de V_{GS} , sendo 13,16 k Ω , 9,11 k Ω e 8,05 k Ω para 9, 12 e 15 V, respectivamente. Isto deve-se, além de o erro inerente à utilização de poucos pontos experimentais, à sobreposição da porta com a fonte/dreno numa configuração *staggared*, onde a espessura do canal determina a distância a percorrer pelos portadores entre este e os electrodos de fonte e dreno [68].

Também na Figura 6.20 a) está representada a resistência do canal onde é visível que apenas para 125 micrómetros o seu valor é superior ao da resistência de contacto. Nos outros casos, é esta ultima que domina a corrente que passa no dispositivo.

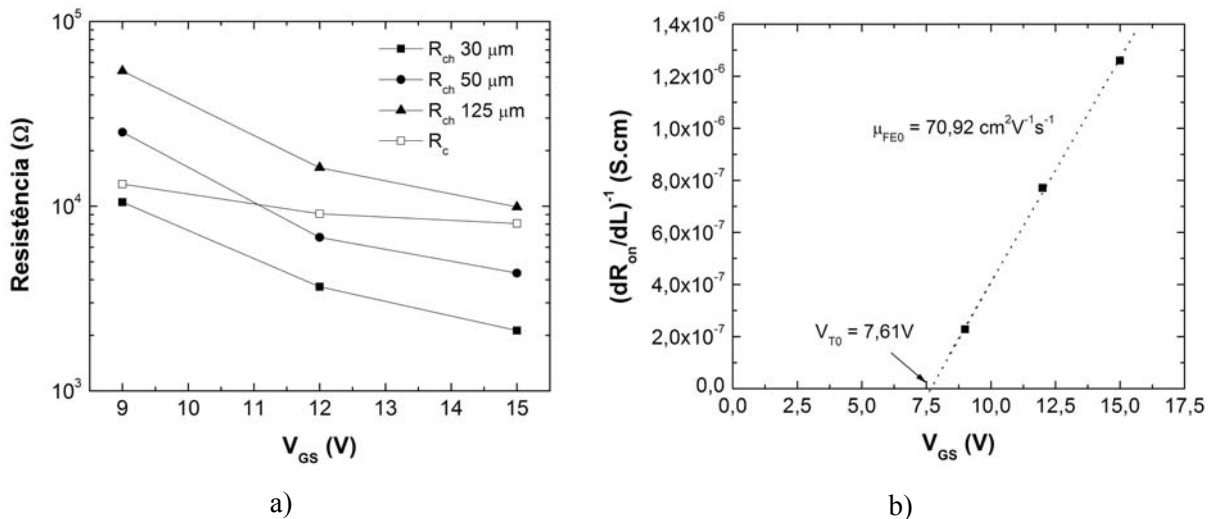


Figura 6.20 – a) Variação da resistência do canal e de contacto com V_{GS} ; b) Representação do inverso do declive da relação linear entre a resistência *on* e o comprimento do canal em função de

V_{GS} .

Representando o inverso do declive da variação da resistência *on* com o comprimento do canal em função de V_{GS} é possível determinar a tensão limiar de abertura intrínseca (V_{T0}) e a mobilidade intrínseca dos portadores no canal (μ_{FEO}), parâmetros independentes da resistência de contacto. A intersecção com o eixo de V_{GS} resulta num valor de 7,61V para V_{T0} , o que demonstra que a diminuição de V_T com o comprimento de canal provém, em parte, do efeito da resistência de contacto [67]. Através do declive da relação linear foi determinado um valor de 70,9 cm².V⁻¹.s⁻¹ para μ_{FEO} . Como esperado, o valor da mobilidade de efeito de campo para o dispositivo de canal mais longo é o que mais se aproxima de μ_{FEO} , uma vez que o efeito

da resistência de contacto é menor. Isto acontece porque a corrente que atravessa o dispositivo é proporcional $(V_{DS}-I_{DS}R_C)/L$. Para canais mais curtos o segundo termo tem uma influência maior.

6.5.3. TFTs de silício nanoestruturado

Aproveitando o estudo feito com o óxido de háfnio decidiu-se experimentar a sua utilização em transistores de silício nanoestruturado. Este material é também estudado no grupo de investigação onde este trabalho foi desenvolvido, caracterizando-se por possuir nanocristais (zonas ordenadas de dimensão máxima de 10 nanómetros) embutidas numa matriz amorfa.

6.5.3.1. Produção dos dispositivos

Os TFTs de silício nanoestruturado foram também produzidos de raiz, começando-se por definir por fotolitografia e *lift-off* as regiões do eléctrodo de porta. Foi utilizado IZO, uma mistura de óxido de índio (In_2O_3) dopado com óxido de zinco (ZnO). A sua deposição foi efectuada por pulverização catódica a partir de um alvo com proporção em peso de 89,7% In_2O_3 /10,3% ZnO. A etapa seguinte passou pela utilização de *lift-off* para definição do dieléctrico (óxido de háfnio), que foi também depositado por pulverização catódica.

A camada activa de silício nanoestruturado foi posteriormente depositada por PECVD a 200°C. Nestes dispositivos foi também usada uma camada dopada de silício amorfo tipo n nas regiões de fonte e dreno. A sua deposição foi feita logo a seguir à camada activa, sem quebra de vácuo no sistema.

Por fim é evaporada uma camada de alumínio sobre todo o substrato, sendo os eléctrodos de fonte e dreno definidos por fotolitografia e erosão química por via húmida. Os próprios eléctrodos servem de mascara para a definição da camada dopada nas regiões de fonte e dreno por RIE. Os dispositivos ficam concluídos com a definição por fotolitografia e RIE da região do canal. As condições utilizadas para a deposição das diferentes camadas usadas na produção deste tipo de dispositivos encontram-se na Tabela 6.VII.

A configuração escolhida para este tipo de dispositivos foi *staggered bottom gate* (Figura 6.21), mais comum nos TFTs de silício amorfo, que servem também para comparação de desempenho. Por este motivo, o óxido de háfnio é depositado antes da camada activa, pelo que se utilizou uma pressão de processo mais baixa. Como foi visto no capítulo anterior, isto permite aumentar ligeiramente a densidade, não existindo neste caso o problema de degradação da interface com o semiconductor nem formação de camada interfacial, esperando-

se uma redução da corrente de porta, tendo em conta o observado em estruturas *MIS* de silício cristalino.

Tabela 6.VII – Condições de processamento de *TFTs* de silício nanoestruturado.

Camada activa (100nm)	Dieléctrico (300 nm)	Fonte e dreno (25 nm)	Contacto F/D (200 nm)	Contacto porta (200 nm)
PECVD 200°C 186 Pa (1,4 torr) 105 sccm (SiH ₄ /H ₂ = 0,05) 128 mWcm ⁻² (27,12 MHz)	Pul. Catódica Alvo 3" HfO ₂ T. amb. 0,3 Pa 110 sccm (O ₂ /Ar = 0,2) 200W (13,56 MHz)	PECVD 200°C 86 Pa (0,65 torr) 10 sccm PH ₃ /SiH ₄ /H ₂ /He (1/30/28/41%) 35 mWcm ⁻² (27,12 MHz)	Alumínio Evaporação CE	Pul. Catódica Alvo 3" IZO T. amb. 0,2 Pa pO ₂ = 1,5 mPa pAr = 0,2 Pa 75W (13,56 MHz)

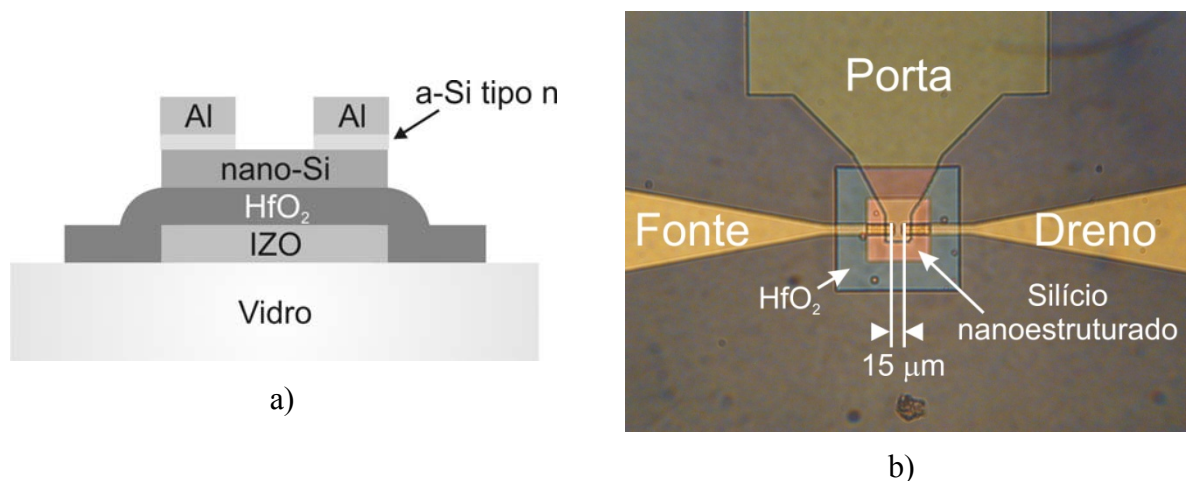


Figura 6.21 – a) Esquema da estrutura de *TFTs* de silício nanoestruturado integrando óxido de háfnio como dieléctrico, numa configuração *staggered bottom gate*; b) Imagem do *TFT* obtida por microscópio óptico.

6.5.3.2. Características eléctricas

A curva de transferência de um *TFT* de silício nanoestruturado integrando óxido de háfnio como dieléctrico é mostrado na Figura 6.22. Devido à utilização de uma camada dopada optou-se por produzir dispositivos de dimensões mais reduzidas, neste caso uma largura e comprimento de canal de 15 micrómetros. De salientar que o dispositivo foi sujeito a um tratamento térmico a 200°C em atmosfera de gás verde, procedimento sem o qual não funciona de modo satisfatório.

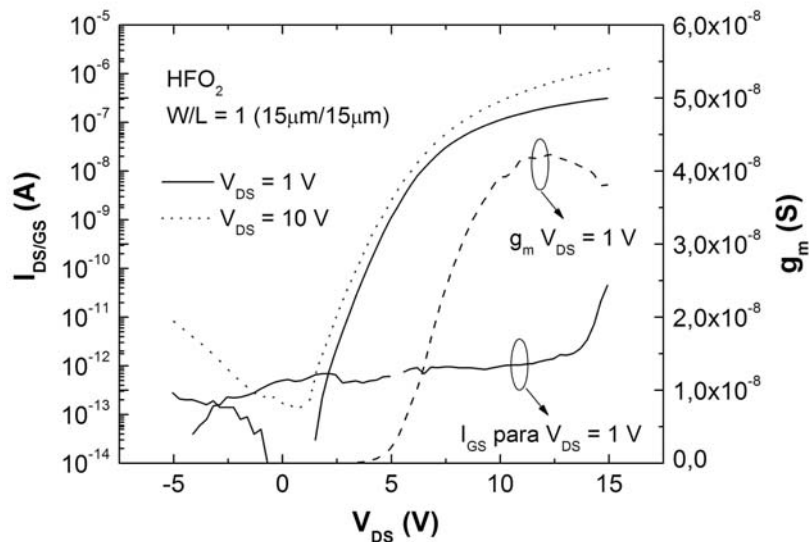


Figura 6.22 – Curva de transferência de um TFT de silício nanoestruturado integrando óxido de háfnio como dielétrico.

A transcondutância atinge $4,23 \times 10^{-8}$ S que se traduz numa mobilidade de efeito de campo de $0,85 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Significa isto que, mesmo integrando óxido de háfnio, este valor aproxima-se dos obtidos em dispositivos otimizados de silício amorfo que recorrem a nitreto de silício como dielétrico [28,66,69].

O valor relativamente elevado de V_T e do parâmetro S , atendendo ao tipicamente encontrado em TFTs de silício amorfo, pode dever-se à rugosidade superficial do óxido de háfnio, inerente à sua estrutura microcristalina, que pode influenciar negativamente a qualidade da interface com o semiconductor em dispositivos de configuração *staggered bottom gate*.

Tabela 6.VIII - Parâmetros eléctricos para o TFT de silício nanoestruturado integrando óxido de háfnio como dielétrico.

μ_{FE} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_T (V)	S (V/dec)	I_{on}/I_{off}	μ_{sat} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
0,85	5,19	0,63	$\sim 10^7$	0,82

A curva de saída apresenta uma boa saturação, mesmo para um dispositivo com um canal de 15 micrómetros. Não existe também acumular de corrente para baixos valores de V_{DS} , que juntamente com os valores próximos obtidos para a mobilidade de efeito de campo e de saturação ajuda a suportar a ideia que a resistência de contacto não limita o desempenho destes dispositivos.

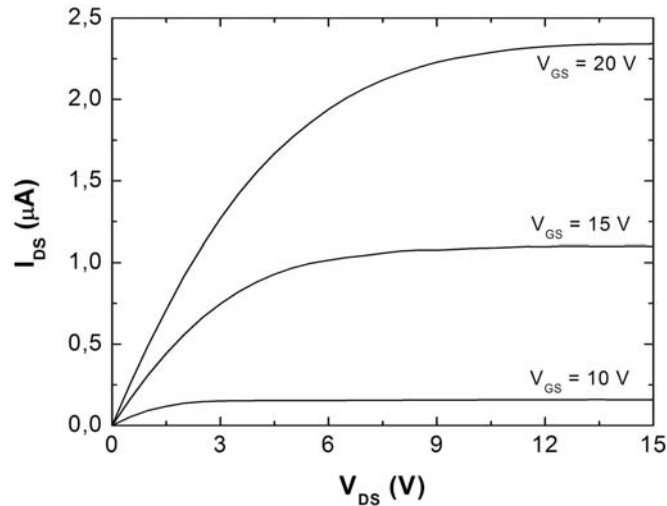


Figura 6.23 – Curva de saída do TFT de silício nanoestruturado.

6.5.3.3. Influência da grelha de protecção do substrato

Paralelamente, foi também depositada a camada activa de silício nanoestruturado sobre o substrato de *ITO/ATO*, que funciona como eléctrodo de porta e dieléctrico, respectivamente. Neste caso, e tal como aconteceu nos *TFTs* de silício policristalino, foram utilizadas apenas duas etapas litográficas para definir o canal, a fonte e o dreno, sendo processo de produção em tudo idêntico. A configuração deste dispositivo encontra-se esquematizada na Figura 6.24.

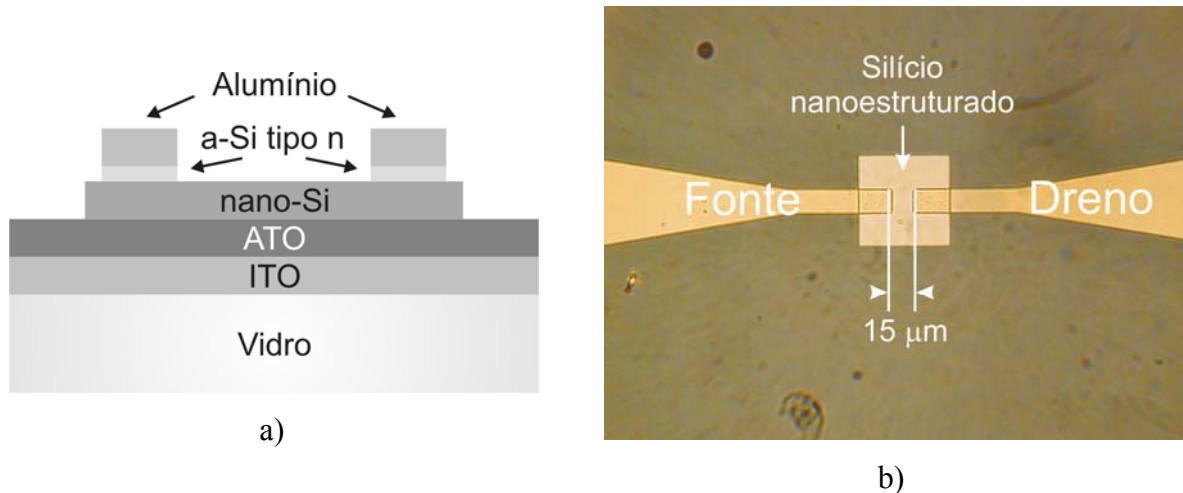


Figura 6.24 – a) Esquema da estrutura de TFTs de silício nanoestruturado utilizando ATO como dieléctrico; b) Imagem do TFT obtido por microscópio óptico.

Recorrendo ao *ATO* como dieléctrico aproveitou-se para comparar dispositivos produzidos com ou sem a grelha de protecção do substrato durante a deposição da camada activa. As curvas de transferência desses *TFTs* são apresentadas na Figura 6.25.

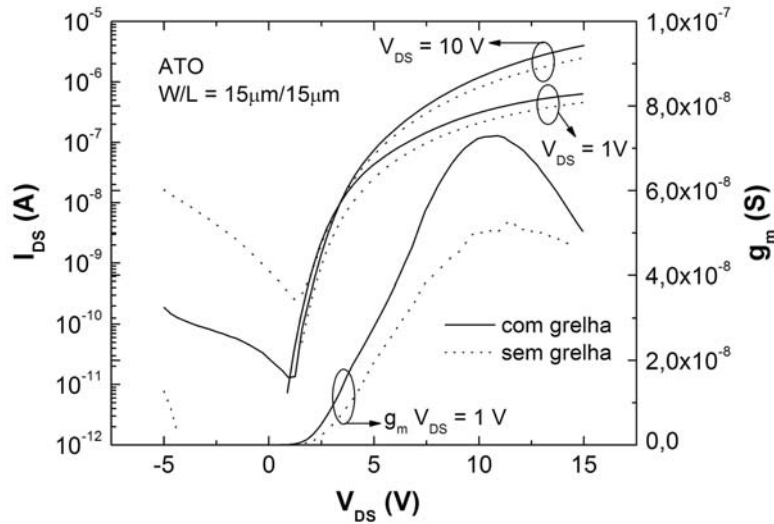


Figura 6.25 - Curva de transferência de um TFT de silício nanoestruturado utilizando ATO como dielétrico. Comparação entre a deposição com grelha ou sem grelha de protecção do substrato.

Todos os parâmetros eléctricos característicos são melhores quando se utiliza a grelha (Tabela 6.IX). Em termos percentuais, uma melhoria significativa (mais de 40%) é conseguida no valor da mobilidade, atingindo $1,14 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor encontra-se entre os mais elevados encontrados para o silício amorfo [28,66,69], sendo mesmo superior ao reportados para camadas activas de silício polimorfo, uma das designações usadas para descrever este tipo de material [70].

Tabela 6.IX – Comparação dos parâmetros eléctricos de TFTs de silício nanoestruturado em função do uso da grelha de protecção durante o processo de deposição da camada activa.

	μ_{FE} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	V_T (V)	S (V/dec)	I_{on}/I_{off}	μ_{sat} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
Com grelha	1,14	2,04	0,52	$>10^6$	1,17
Sem grelha	0,83	2,55	0,69	$>10^6$	0,78

Quando se compara com o dispositivo produzido utilizando óxido de háfnio, e pelo que deixam entender os valores observados para uma tensão V_{DS} de 10 V, apenas a razão *on/off* parece ser pior. Isto pode advir do facto de a corrente *off* ser superior, em grande parte, devido ao valor da corrente de fuga de porta. Apesar de não mostrada na Figura 6.25, esta varia entre 10^{-11} e 10^{-10} para o ATO, sendo inferior para o óxido de háfnio utilizado em configuração *bottom gate*. A melhoria nos outros parâmetros está relacionada com a melhor interface entre o silício nanoestruturado e o ATO, com estrutura amorfa e uma superfície menos rugosa.

Acredita-se que a melhoria do desempenho dos TFTs de silício nanoestruturado com a utilização da grelha de protecção do substrato durante a deposição da camada activa esteja relacionada com dois factores: a menor razão de crescimento e o menor bombardeamento por hidrogénio. Em relação ao primeiro, verifica-se uma redução na razão de crescimento para cerca de 30% do valor obtido sem a grelha, que pode ser ajustado pela dimensão das aberturas existentes nesta. Uma razão de crescimento menor permite um melhor arranjo estrutural das espécies, contribuindo para a melhoria da ordem a curta distância nos filmes. Já o controlo do bombardeamento por hidrogénio permite reduzir a criação de defeitos e as tensões internas (melhor estabilidade em termos de adesão).

Estes dois pressupostos são suportados pelos resultados de elipsometria obtidos para os filmes de silício nanoestruturado. Estes foram modelados utilizando o mesmo procedimento apresentado no capítulo 4, recorrendo uma dispersão de Tauc-Lorentz em vez de uma referência para descrever a função dieléctrica do material. Como se pode verificar na Tabela 6.X, o parâmetro C é menor nos filmes depositados com a grelha o que confirma a melhoria da ordem a curta distancia [71,72]. Também o parâmetro A , relacionado com a densidade [71], é superior, o que pode indicar a diminuição de defeitos nos filmes.

Tabela 6.X – Parâmetros da dispersão de Tauc-Lorentz obtidos da modelação dos resultados de elipsometria de silício nanoestruturado depositado com ou sem grelha de protecção do substrato.

	E_g (eV)	ϵ_∞	A (eV)	E_0 (eV)	C (eV)
Com grelha	1,72	0,58	211	3,63	2,22
Sem grelha	1,77	0,74	202	3,66	2,26

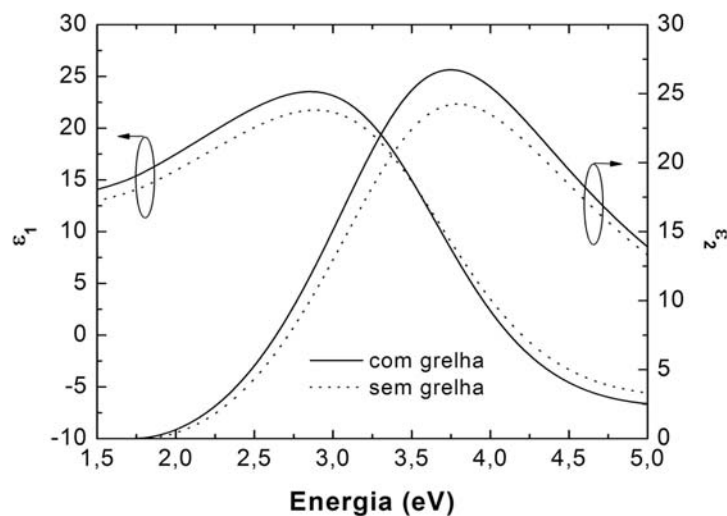


Figura 6.26 – Função dieléctrica do silício nanoestruturado obtido com ou sem grelha de protecção do substrato durante a deposição.

O aumento do valor da parte imaginária função dielétrica, obtida por modelação dos resultados de elipsometria através da dispersão de Tauc-Lorentz (Figura 6.26), reflecte o aumento da densidade de filmes de silício nanoestruturado depositados com a grelha de protecção do substrato.

6.6. Resumo dos resultados obtidos

As características eléctricas de *TFTs* produzidos com silício policristalino obtido por diferentes técnicas mostram claramente a vantagem em utilizar a cristalização em relação à deposição directa. Em todos os parâmetros tipicamente utilizados para analisar o comportamento eléctrico dos dispositivos existem melhorias. Desde logo, a mobilidade de efeito de campo aumenta quase uma ordem de grandeza quando se compara a *LPCVD* com *SPC*. A utilização de *MIC* para cristalizar o silício permite produzir *TFTs* com valores acima de $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. A melhoria das características eléctricas acontece por aumento do tamanho de grão, e consequente diminuição da densidade de fronteiras de grão, e redução dos defeitos intragranulares conseguida por cristalização, mais evidente no caso da técnica de *MIC*. Estes dois factores condicionam fortemente a tensão limiar de funcionamento e a característica de transferência na região sub-limiar de funcionamento.

Os resultados obtidos em *TFTs* de silício policristalino utilizando óxido de háfnio depositado por pulverização catódica representam a integração com sucesso de um dielétrico produzido à temperatura ambiente neste tipo de dispositivos. A tensão limiar de funcionamento é inferior a 5V, tendo-se conseguido também a redução do parâmetro *S* e melhoria a razão I_{on}/I_{off} para valores acima de 10^5 . A utilização de uma camada activa cristalizada pela técnica de *MILC* permite que ocorra um crescimento dos grãos no sentido do fluxo dos portadores de carga na região do canal. Isto reduz o número de fronteiras de grão, um dos factores que condicionam a corrente *off* e a característica sub-limiar de funcionamento. Também a contaminação por metal, responsável pelo aparecimento estados armadilha no hiato do silício policristalino, é menor, o que beneficia as características eléctricas dos dispositivos.

Após tratamento térmico, a tensão limiar de funcionamento baixa ainda mais, o que está relacionado com a redução da carga acumulada no dielétrico, como sugerido pela redução da tensão de bandas planas observada em estruturas *MIS* de silício cristalino e óxido de háfnio. Contudo a mobilidade é afectada negativamente o que é atribuído ao aumento da resistência de contacto nos eléctrodos de fonte e dreno.

Ao contrário do que seria esperado, a mobilidade diminui para canais mais curtos. Isto é atribuído ao efeito da resistência de contacto. Foi verificado que a diferença entre a

movilidade de saturação (menos sensível à resistência de contacto) e a de efeito de campo é superior à medida que o comprimento do canal diminui. A tensão limiar de funcionamento é também afectada. Eliminando o efeito da resistência de contacto, foi determinado um valor acima de $70 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para a mobilidade intrínseca do canal.

A influência da resistência de contacto pode estar relacionada com o facto de ter sido eliminada a camada de silício dopado nas regiões de fonte e dreno, substituindo-a pelo contacto directo entre a camada activa e os eléctrodos metálicos. Os silicetos de crómio formados na interface são uma boa alternativa para um dispositivo tipo n devido à menor barreira de potencial no contacto comparativamente ao silício tipo p. Esta aproximação inovadora poderá ser uma alternativa viável quando se pretende simplificar o processo de produção de *TFTs*, necessitando, porém, de ser optimizada a sua utilização em transístores com canal mais curto.

A integração de um dieléctrico de elevada permitividade como o óxido de háfnio depositado por pulverização catódica foi também experimentada em *TFTs* de silício nanoestruturado. A mobilidade de efeito de campo obtida em dispositivos com comprimento e largura de canal de 50 micrómetros foi de $0,85 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Este valor é comparável com os melhores resultados conseguidos em *TFTs* de silício amorfo, mas longe do obtido com silício policristalino. Seria de esperar que assim fosse, uma vez que esse material consiste, essencialmente, numa matriz amorfa. Porém, devido a esse facto, estes dispositivos beneficiam de um valor menor da corrente no estado *off* para apresentarem razões *on/off* superiores aos *TFTs* de silício policristalino.

Os excelentes resultados alcançados confirmam que o óxido de háfnio pode ser considerado como uma alternativa para dispositivos com camada activa de diferentes materiais, tendo como grande vantagem a baixa temperatura de processamento. Devido à maior permitividade, pode ser utilizado um filme mais espesso para compensar as menos boas características eléctricas, sem perda de capacidade.

Ainda em relação aos dispositivos de silício nanoestruturado, foi também introduzida neste trabalho uma modificação ao procedimento convencional de deposição por *PECVD*. Foi utilizada uma grelha de modo a reduzir o bombardeamento iónico do substrato durante a deposição, conseguindo-se deste modo aumentar a densidade dos filmes, como demonstrado por elipsometria.

A qualidade dos filmes de silício nanoestruturado usando a grelha durante a deposição reflecte-se no desempenho dos dispositivos. A comparação foi efectuada em *TFTs* produzidos utilizando *ATO* como dieléctrico em que a camada activa foi depositada com e sem grelha. A

mobilidade de efeito de campo aumenta mais de 40%, atingindo $1,14 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, acima dos melhores valores encontrados na literatura para silício nanoestruturado.

6.7. Referências

- [1] TCZ GmbH newsletter, San Diego, EUA, Agosto 2005
- [2] R. Dawson, Z. Shen, D. Furest, S. Connor, J. Hsu, M. Kane, R. Stewart, A. Ipri, C. King, P. Green, R. Flegal, S. Pearson, C. Tang, S. Van Slyke, F. Chen, J. Shi, M. Lu, J. Sturm, *IEDM Technical Digest*, (1998) 875–878,
- [3] J. Lee, J. Kim, M. Han, *IEEE Electron Device Letters*, 26 (2005) 897-899
- [4] K. Lim, K. Lee, M. Baek, B. Lee, J. Yoon, E. Kim, J. Yu, Y. Park, Y. Yoo, Y. Kim, H. Kang, C. Kim, I. Chung, *Displays*, 27 (2006) 191–196
- [5] J. Lilienfield, “*Device for Controlling Electric Currents*”, U.S. Patent 1.900.018, 1933
- [6] O. Heil, “*Improvements in or Relating to Electrical Amplifiers or other Control Arrangements*” U.K. Patent 439.457, 1935
- [7] P. Weimer, *Proceedings of the IRE*, 50 (1962) 1462-1469
- [8] P. LeComber, W. Spear, A. Ghaith, *Electronic Letters*, 15 (1979) 179-181
- [9] B. Lechner, F. Marlowe, E. Nester, J. Tufts, *Proceedings of the IEEE*, 59 (1971) 1566-1579
- [10] M. Lee, S. Wright, C. Judge, *Solid State Electronics*, 23 (1980) 671-679
- [11] S. Depp, A. Juliana, B. Huth, *Proceedings of the International Electron Devices Meeting*, 26 (1980) 703-706
- [12] A. Juliana, S. Depp, B. Huth, T. Sedgwick, *Society for Information Displays: International Symposium Digest*, 13 (1982) 38-39
- [13] T. Nishimura, Y. Akasaka, H. Nakata, *Society for Information Displays: International Symposium Digest*, 13 (1982) 36-37
- [14] E. Stupp, U. Mitra, A. Carlson, H. Sorkin, M. Venkatesan, B. Khan, P. Hanssem, M. Stroomer, *Proceedings of the 10th International Display Research Conference*, (1990) 52-55
- [15] T. Little, H. Koike, T. Takahara, T. Nakazawa, H. Oshima, *Conferece Record of 1991 International Display Research Conference* (1991) 219-222
- [16] J. Kim, J. Choi, S. Kim, J. Jang, *IEEE Electron Device Letters*, 25 (2004) 182-184,
- [17] M. Kim, N. Song, S. Han, S. Joo, J. Lee, *Applied Physics Letters*, **89** (2006) 233503
- [18] A. Hara, F. Takeuchi, M. Takei, K. Suga, K. Yoshino, M. Chida, Y. Sano, N. Sasaki, *Japanese Journal of Applied Physics*, 41 (2002) 311-313
- [19] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Applied Physics Letters*, 49 (1986) 1210-1212
- [20] T. Kwon, C. Baek, H. Lee, *Organic Electronics*, 8 (2007) 615–620

- [21] A. Klasens, H. Koelmans, *Solid State Electronics*, 7 (1964) 701-702
- [22] E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, R. Martins, L. Pereira, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 2541-2543,
- [23] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, 432 (2004) 488-492
- [24] W. Schockley, *Proceedings of the IRE*, 40 (1952) 1365-1376
- [25] S. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2ª edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1981
- [26] M. Powell, J. Orton, *Applied Physics Letters*, 45 (1984) 171-173
- [27] A. Rolland, J. Richard, J. Kleider, D. Mencaraglia, *Journal of Electrochemical Society*, 140 (1993) 530-537
- [28] H. Gleskova, P. Hsu, Z. Xi, J. Sturm, Z. Suo, S. Wagner, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338-340 (2004) 732-735
- [29] M. Miyasaka, T. Nakazawa, H. Ohshima, *Proceedings of International Electron Devices Meeting* (1991) 559-562
- [30] A. Mimura, N. Konishi, K. Ono, J. Ohwada, Y. Hosokawa, Y. Ono, T. Suzuki, K. Miyata, H. Kawakami, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 36 (1989) 351-359
- [31] M. Miyasaka, T. Nakazawa, W. Itoh, I. Yudasaka, H. Oshima, *Journal of Applied Physics*, 74 (1993) 2870 – 2885
- [32] C. Dimitriadis, P. Coxon, L. Dozsa, L. Papadimitriou, N. Economou, *IEEE Transaction on Electron Devices*, 39 (1992) 598
- [33] D. Peng, H. Zan, P. Shih, T. Chang, C. Lin, C. Chang, *Vacuum*, 67 (2002) 641
- [34] M. Hatalis, D. Greeve, *IEEE Electron Device Letters*, 8 (1987) 361-364
- [35] M. Hirose, M. Taniguchi, Y. Osaka, *Journal of Applied Physics*, 50 (1979) 377-382
- [36] G. Bath, Z. Jin, H. Kwok, M. Wong, *IEEE Electron Device Letters*, 20 (1999) 97-99
- [37] O. Lui, M. Quinn, S. Tam, T. Brown, P. Migliorato, *IEEE Transaction on Electron Devices*, 45 (1998) 213-217
- [38] C. Dimitriadis, F. Farmakis, J. Brini, G. Kamarinos, *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 2648-2651
- [39] D. Meakin, J. Stoemenos, P. Migliorato, N. Economou, *Journal of Applied Physics*, 61 (1987) 5031-5037
- [40] R. Iverson, R. Reif, *Journal of Applied Physics*, 62 (1987) 1675-1681,
- [41] M. Hatalis, D. Greve, *Journal of Applied Physics*, 63 (1988) 2260-2266,
- [42] V. Subramanian, P. Dankoski, L. Degertekin, B. Khuri-Yakub, K. Saraswat, *IEEE Electron Device Letters*, 18 (1997) 378-381

- [43] S. Yoon, S. Park, K. Kim, J. Jang, C. Kim, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 609-611
- [44] S. Yoon, K. Cho, S. Park, B. Cho, H. Kim, W. Kwak, J. Jang, *SID'00 Digest* (2000) 920-923
- [45] H. Shin, S. Hong, T. Wetteroth, S. Wilson, D. Schroder, *Applied Physics Letters*, 72 (1998) 1199-1201.
- [46] S. Han, I. Kang, N. Song, M. Kim, J. Lee, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 54 (2007) 2546-2550
- [47] P. Zaag, M. Verheijen, S. Yoon, N. Young, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 3404-3406
- [48] Y. Kitahara, S. Takagi, N. Sano, *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 7789-7795
- [49] J. Kanicki, S. Martin: C.R. Kagan, P. Andry (Eds.), *Thin Film Transistors*, Marcel Dekker, Inc. Nova Iorque, 2003
- [50] J. Lancaster, D. Taylor, P. Sayers, H. Gomes, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 103513
- [51] Z. Jin, H. Kwok, M. Wong, *IEEE Electron Device Letters*, 20 (1999) 167-169
- [52] Y. Kim, M. Kim, S. Joo, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) 19-22
- [53] D. Zhang, M. Wong, *IEEE Electron Device Letters*, 27 (2006) 564-566
- [54] S. Zhu, J. Singh, C. Zhu, A. Du, M. Li, *Solid-State Electronics*, 50 (2006) 232-236
- [55] S. Lee, S. Loo, *IEEE Electron Device Letters*, 17 (1996) 160-162
- [56] B. Hung, K. Chiang, C. Huang, A. Chin, S. McAlister, *IEEE Electron Device Letters*, 26 (2005) 384-386
- [57] K. Tong, E. Jelenkovic, W. Liu, S. Wang, J. Dai, *Semiconductor Science and Technology*, 22 (2007) 574-576
- [58] E. Yang, *Microelectronic Devices*, McGraw-Hill, Singapura, 1988
- [59] J. Jin, G. Gururaj, M. Yeung, H. Kwok, M. Wong, *Journal of Applied Physics*, 84 (1998) 194-200
- [60] G. Bhat, Hoi S. Kwok, Man Wong, *Solid-State Electronics*, 44 (2000) 1321-1324
- [61] M. Wong, Z. Jin, G. Bhat, P. Wong, H. Kwok, *IEEE Transaction on Electron Devices*, 47 (2000) 1061-1067
- [62] S. Zhang, C. Zhu, J. Sin, J. Li, P. Mok, *IEEE Transaction on Electron Devices*, 47 (2000) 569-575
- [63] C. Kim, K. Sohn, J. Jang, *Journal of Applied Physics*, 81 (1997) 8084-8090
- [64] G. Fortunato, M. Cuscunà, L. Mariucci, A. Bonfiglietti, A. Pecora, A. Valletta, *Journal of the Korean Physical Society*, 48 (2006) 64-71

- [65] G. Blanchet, C. Fincher, M. Lefenfeld, J. Rogers, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 296-298
- [66] C. Chen, T. Chang, P. Liu, H. Lu, K. Wang, C. Huang, C. Ling, T. Tseng, *IEEE Electron Device Letters*, 26 (2005) 731-733
- [67] K. Chan, E. Bunte, D. Knipp, H. Stiebig, *Semiconductor Science and Technology*, 22 (2007) 1213-1219
- [68] S. Luan, G. Neudeck, *Journal of Applied Physics*, 72 (1992) 766-772
- [69] B. Hekmatshoar, A. Kattamis, K. Cherenack, K. Long, J. Chen, S. Wagner, J. Sturm, K. Rajan, M. Hack, *IEEE Electron Device Letters*, 29 (2008) 63-66
- [70] C. Voz, J. Puigdollers, A. Orpella, R. Alcubilla, A. Fontcuberta i Morral, V. Tripathi, P. Roca i Cabarrocas, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299–302 (2002) 1345–1350
- [71] H. Águas, V. Silva, E. Fortunato, S. Lebib, P. Roca i Cabarrocas, I. Ferreira, L. Guimarães, R. Martins, *Japanese Journal of Applied Physics*, 42 (2003) 4935-4942
- [72] R. Martins, H. Águas, I. Ferreira, E. Fortunato, S. Lebib, P. Roca i Cabarrocas, L. Guimarães, *Chemical Vapor Deposition*, 9 (2003) 333-337

7. Conclusões finais e perspectivas futuras

No decorrer deste trabalho a parte experimental dividiu-se em três grandes temas: estudo e optimização de filmes finos de silício policristalino obtido por deposição directa e cristalização, estudo de dieléctricos de elevada permitividade depositados à temperatura ambiente e, por fim, integração desses materiais em *TFTs*. Para além disso, implementou-se um novo método de deposição de silício nanoestruturado para aplicação em *TFTs*, integrando também o óxido de háfnio como dieléctrico. Apresentam-se de seguida as principais conclusões de todo o trabalho, bem como algumas sugestões para desenvolvimento futuro.

7.1. Conclusões finais

No que diz respeito à primeira parte deste trabalho, verificou-se que as propriedades estruturais e eléctricas do silício policristalino depositado directamente por *LPCVD* dependem fortemente das condições de processamento, nomeadamente a temperatura e pressão de deposição. Filmes de qualidade electrónica, ou seja, susceptíveis de serem aplicados em dispositivos como *TFTs*, são obtidos apenas acima de 625°C, o que representa uma limitação à utilização de substratos de baixo custo. Mesmo o vidro *Corning 1737* (substrato utilizado) está limitado a uma temperatura máxima de processamento que ronda 650°C. Além disso, a rugosidade elevada é um obstáculo à sua aplicação em *TFTs* com uma estrutura *top gate*, pois pode induzir uma elevada densidade de defeitos de interface, degradando as características eléctricas do dispositivo.

A cristalização de silício amorfo por *SPC* permitiu a obtenção de silício policristalino com propriedades estruturais e eléctricas melhoradas, comparativamente ao depositado directamente por *LPCVD*. Desde logo a rugosidade é menor, e a melhoria da qualidade cristalina reflecte-se na condutividade eléctrica, onde o regime de condução por estados localizados é menos influente. Importante também, é o facto de isto ser conseguido mantendo a temperatura de processamento abaixo de 600°C. O grande inconveniente passa pelo longo tempo necessário para que ocorra a cristalização do silício amorfo, fortemente dependente da temperatura. Ainda assim, a técnica de *LPCVD* continua a ser muito útil para obtenção de filmes amorfos, uma vez que a incorporação de hidrogénio é muito baixa, evitando-se a etapa de desidrogenação, necessária quando se utiliza *PECVD*, por exemplo.

A qualidade do silício policristalino obtido por cristalização pode ainda ser melhorada utilizando uma variante da técnica de *SPC*, onde se recorre a um metal como catalisador – a cristalização induzida por metal (*MIC*). De entre os vários metais estudados verificou-se que o níquel (Ni) é o mais efectivo quando se utiliza uma fina camada depositada sobre o silício amorfo, com objectivo de reduzir a contaminação. A cristalização ocorre a temperaturas mais baixas por formação de silicetos e sua migração na rede amorfa, segregando silício cristalizado, podendo o tamanho de grão superar 1 micrómetro. A ausência do regime de condução eléctrica por estados localizados confirma que a qualidade cristalina é superior. Facto relevante é que o tempo e temperatura de processamento podem ser reduzidos em mais de 20 horas e 100°C, respectivamente, comparativamente à cristalização pela técnica de *SPC* convencional. O tamanho de grão final é inversamente proporcional à razão metal/silício e à temperatura, devido à redução da nucleação de silicetos. O grande desafio passou pela diminuição da quantidade de níquel utilizada de modo a reduzir ao mínimo a contaminação. Demonstrou-se a possibilidade de cristalizar o silício amorfo a 500°C usando uma espessura média de níquel de 0,05 nanómetros. Espessuras menores são impossíveis de controlar utilizando evaporação térmica de metal.

Como alternativa no controlo da incorporação de níquel nos filmes cristalizados, pode ser utilizada uma barreira muito fina de óxido entre o silício amorfo e o níquel. O coeficiente de difusão do níquel no óxido é reduzido o que controla a sua reacção com o silício amorfo, diminuindo a contaminação em filmes cristalizados, reduzindo também a nucleação, o que permite o aumento do tamanho de grão, como sugerido pela modelação dos resultados de elipsometria.

A utilização da elipsometria espectroscópica revelou-se muito útil pois permitiu determinar a espessura, fracção cristalina e rugosidade dos filmes de silício policristalino. Uma das inovações deste trabalho passou pela utilização desta técnica na determinação da percentagem volúmica de níquel incorporado em filmes cristalizados por *MIC*. Esta foi sem duvida uma abordagem inovadora e foi conseguida introduzindo a referência do metal na modelação dos resultados experimentais. Os resultados obtidos foram confirmados por técnicas de caracterização composicional normalmente utilizadas para este efeito, como *RBS* ou *AES*.

De modo a reduzir ainda mais a contaminação por níquel e promover o crescimento lateral dos grãos durante a cristalização, foi estudada também a técnica de *MILC*. A grande diferença relativamente à técnica de *MIC* passa pela delimitação das zonas onde se deposita o metal, ocorrendo, posteriormente, o crescimento lateral dos grãos por migração dos silicetos alinhados paralelamente à superfície. Apesar de o tempo de cristalização ser mais longo, esta

técnica permite reduzir a contaminação por metal nas regiões originalmente livres de níquel para menos de 10%, comparativamente a zonas cristalizadas por *MIC*. A velocidade de crescimento lateral diminui com o tempo, devido à nucleação de cristalites de silício por *SPC* convencional. A extensão das zonas cristalizadas revelou-se assim altamente dependente da temperatura. Por exemplo, a 600°C a velocidade de cristalização é três vezes superior à conseguida a 550°C, mas devido ao processo concorrente de *SPC*, o crescimento lateral praticamente cessa passadas 5 horas. Por outro lado, a 500°C é ainda mais baixa mas a inexistência de nucleação por *SPC* a esta temperatura permite que se mantenha constante ao longo do tempo.

Numa segunda fase, que decorreu em paralelo com a anterior, foi estudado um dieléctrico de elevada permitividade, nomeadamente o óxido de háfnio (HfO_2), e optimizadas as condições de deposição por pulverização catódica. Apesar de não estar propriamente relacionado com o tema desta tese, a inclusão deste estudo pareceu pertinente, uma vez que a integração deste tipo de dieléctricos, que apesar de há muito serem considerados como alternativa ao SiO_2 na tecnologia *CMOS*, é algo de inovador na área dos *TFTs*. Além disso, no grupo de investigação onde este trabalho foi desenvolvido existe, neste momento, uma forte componente relacionada com os *TFTs* de óxidos semicondutores processados a baixa temperatura, onde este tipo de dieléctricos representa uma alternativa válida para aplicação como isolante na porta dos dispositivos. Este último facto influenciou a técnicas de deposição escolhida, que permite o processamento a baixa temperatura.

O óxido de háfnio depositado por pulverização catódica, mesmo à temperatura ambiente, apresenta uma estrutura microcristalina (fase monoclinica). Verificou-se também que a introdução de oxigénio como gás de processo é essencial, mesmo partindo de alvos cerâmicos. A razão óptima entre os fluxos de oxigénio e argon é de 0,2. Acima deste valor ocorre a criação de defeitos por efeito do excessivo bombardeamento por iões negativos de oxigénio, e conseqüente degradação das características eléctricas dos filmes. Em relação à pressão de deposição, apesar de uma tendência para a densificação dos filmes para valores mais baixos, o maior livre percurso médio, logo a maior energia com que as espécies chegam ao substrato, e o bombardeamento iónico degradam a interface em estruturas *MIS*.

É importante salientar que existem indícios da formação de uma camada interfacial entre o dieléctrico e o substrato de silício cristalino utilizado nas estruturas *MIS* (usadas na caracterização eléctrica). Esta camada pode ser crítica quando a espessura do dieléctrico é muito reduzida, pois altera a capacidade da estrutura, importante para aplicações em tecnologia *CMOS*. No caso de dieléctricos mais espessos, como o caso dos depositados neste

trabalho, a sua presença nota-se pela ligeira alteração da constante dielétrica, podendo até ser benéfica para a redução da corrente de fuga em estruturas *MIS*. Mais uma vez, a elipsometria espectroscópica foi um auxílio fundamental na detecção da presença desta camada interfacial assim como para estimar a sua espessura.

O tratamento térmico pós deposição, até uma temperatura de 500°C, contribui para o aumento da densidade. Em termos eléctricos, acontece uma ligeira diminuição da densidade de cargas acumuladas e de estados de interface até aos 200°C. Também a corrente de fuga em estruturas *MIS* diminui ligeiramente.

A última fase deste trabalho consistiu em integrar em *TFTs* os materiais desenvolvidos nas duas etapas anteriores. Em primeiro lugar verificou-se o efeito de camadas activas de silício policristalino obtidas por diferentes técnicas nas características eléctricas dos dispositivos. Os *TFTs* foram produzidos numa configuração *staggered bottom gate* em substratos de vidro coberto com *ITO* e *ATO*, que funcionam como eléctrodo de porta e dielétrico respectivamente. É notória a melhoria das características eléctricas com a utilização da cristalização comparativamente à deposição directa, confirmando o que tinha sido observado quando se estuda o silício policristalino individualmente. Por exemplo, a mobilidade de efeito de campo aumenta quase uma ordem de grandeza quando se compara dispositivos utilizando camada activa obtida por *LPCVD* e *SPC*. A utilização da técnica de *MIC* permite produzir *TFTs* com desempenho superior em todos os parâmetros típicos, com a mobilidade de efeito de campo a superar $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. A melhoria das características eléctricas acontece devido ao aumento do tamanho de grão, e conseqüente diminuição da densidade de fronteiras de grão, assim como por diminuição dos defeitos intragranulares que é conseguida por cristalização.

Após comprovar em dispositivos o que já tinha sido verificado para o material isoladamente, foi efectuada a integração de óxido de háfnio depositado por pulverização catódica em *TFTs* com configuração *top gate*, mais habitual quando se utiliza o silício policristalino como camada activa. Decidiu-se adoptar a camada activa cristalizada pela técnica de *MILC*, que beneficia do facto de a contaminação por metal ser reduzida, como foi verificado quando se estudaram os processos de cristalização. Os dispositivos apresentam características bastante interessantes, como sejam a mobilidade de efeito de campo acima de $45 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, com uma tensão limiar de funcionamento abaixo de 5V, redução do parâmetro *S* e melhoria a razão I_{on}/I_{off} para valores acima de 10^5 . Estes resultados mostram que foi conseguida, com sucesso, a integração em *TFTs* de um dielétrico de elevada permitividade depositado à temperatura ambiente.

Uma inovação introduzida nos dispositivos produzidos com óxido de háfnio passou pela eliminação de silício dopado nas regiões de fonte e dreno e, em alternativa, depositar directamente a camada activa sobre o metal dos eléctrodos, neste caso crómio, beneficiando da formação de silicetos para garantir um bom contacto eléctrico. Escolheu-se esta via uma vez que a obtenção de silício policristalino dopado tipo n, quer por deposição directa, quer por cristalização, não é viável de um ponto de vista prático. No primeiro caso, tal como acontece com as camadas intrínsecas, é necessária uma determinada espessura para que ocorra a coalescência de grão. Por outro lado, a cristalização de silício dopado com fósforo requer temperaturas superiores comparativamente ao silício intrínseco. Os resultados obtidos mostram que esta abordagem pode ser considerada como uma alternativa, pois resultou na formação de bons contactos eléctricos de fonte e dreno, pelo menos para comprimentos de canal de 125 micrómetros, simplificando o processo de produção deste tipo de dispositivos. Alguns problemas de resistência de contacto surgem em dispositivos de canal mais curto. Seria de esperar que a mobilidade de efeito de campo aumentasse significativamente, devido ao menor número de fronteiras de grão existentes na região do canal, o que não se verifica.

O óxido de háfnio foi também utilizado como dieléctrico em *TFTs* de silício nanoestruturado. Este material é alvo de especial atenção no grupo de investigação onde este trabalho foi desenvolvido por apresentar melhores propriedades eléctricas comparativamente ao silício amorfo. Foi ainda introduzida uma inovação no que diz respeito à sua deposição, com a utilização de uma grelha de protecção do substrato. As características eléctricas conseguidas em *TFTs* são bastante promissoras, mesmo quando foi experimentada a integração de um dieléctrico normalmente não utilizado em dispositivos à base de silício amorfo. A mobilidade de efeito de campo atinge $0,85 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, com razão *on/off* acima de 10^7 e uma variação sub limiar de funcionamento de 0,63 V/dec.

Quando é utilizado o *ATO* como dieléctrico em *TFTs* de silício nanoestruturado são ainda mais evidentes as excelentes características eléctricas obtidas em dispositivos com base neste material. A mobilidade de efeito de campo atinge a $1,14 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, que está entre os melhores valores encontrados na literatura para *TFTs* de silício nanoestruturado e de silício amorfo.

7.2. Perspectivas futuras

Como perspectivas futuras, pensa-se, no que respeita à cristalização de silício amorfo, que a utilização de metal como catalisador dificilmente poderá competir com a cristalização por laser em aplicações *high-end* como micro-circuitos à base de *TFTs* de silício policristalino. Porém, a sua utilização para dispositivos de endereçamento de matrizes é uma

possibilidade, beneficiando da uniformidade em grandes áreas, simplicidade e baixa rugosidade proporcionada pelas técnicas de *MIC* e *MILC*. Estas têm sido muito estudadas durante os últimos anos, incidindo-se sobre a redução da contaminação por metal, temperatura e tempo de cristalização. Uma das abordagens que tem sido tentada passa pela utilização de campos eléctricos de modo a favorecer a migração dos silicetos na rede amorfa a temperaturas mais baixas, pouco acima de 400°C (temperatura de formação dos silicetos NiSi₂). Algo que seria importante verificar é a influência de campos magnéticos fortes na redução do tempo de temperatura de cristalização, tal como acontece com o campo eléctrico, o que representaria uma abordagem inovadora.

Ao nível da redução da contaminação por metal, seria interessante investigar mais profundamente a efectividade da barreira de óxido nativo no silício no controlo da nucleação de silicetos. Evitava-se assim o recurso à deposição de uma camada de outro material, como é feito com a utilização do nitreto de silício.

Ainda no que diz respeito ao material isoladamente, mas do lado da caracterização, a exploração da capacidade da elipsometria para detectar a presença de metal em filmes cristalizados deverá merecer atenção num futuro próximo.

Em relação aos dieléctricos de alta permitividade este trabalho representa um ponto de partida para um outro mais aprofundado que será, de certo, realizado no futuro no seio deste grupo de investigação. A sua importância para a produção de *TFTs* de óxidos semicondutores assim o exige. Muito pode ainda ser estudado e optimizado no que diz respeito à deposição destes materiais por técnicas físicas. No caso da pulverização catódica, desde logo parece pertinente estudar a influência da polarização do substrato, normalmente utilizada para melhorar a densidade dos filmes. Também outros materiais, além do óxido de háfnio, deverão merecer atenção. Neste caso, mais que óxidos simples, que têm sido amplamente estudados nos últimos anos para aplicação em tecnologia *CMOS*, a aposta deverá recair em misturas de diferentes dieléctricos. Isto pode ser feito por co-deposição de dois ou três óxidos ou por deposição em multicamada. A combinação de um dieléctrico com elevada permitividade com outro com um elevado hiato energético (à semelhança do que acontece no *ATO*) parece ser a aproximação mais correcta. Além disso, a co-deposição, por exemplo, poderá estabilizar estruturas amorfas de materiais que tendem a apresentar estruturas microcristalinas, como o óxido de háfnio. Ainda no âmbito dos dieléctricos, o estudo de interfaces com óxidos semicondutores será importante, uma vez que as atenções têm estado centradas na interface com o silício cristalino.

No que diz respeito aos *TFTs*, pensa-se que uma contribuição inovadora para a tecnologia de *TFTs* de silício policristalino passa pela optimização da integração dos dieléctricos de elevada permitividade neste tipo de dispositivos. Poderá não representar uma necessidade premente em termos de aplicação industrial nos próximos anos, mas a sua utilização poderá apresentar algumas vantagens, como foi explicado no decorrer deste trabalho.

Outra abordagem inovadora que poderá ser estudada com mais detalhe passa pela substituição das regiões dopadas por metais que reajam com o silício para formar bons contactos de fonte e dreno. Neste caso existe a vantagem evidente da redução da capacidade de contacto, associada à presença das regiões dopadas, além da simplificação da produção dos dispositivos.

A aplicação de silício nanoestruturado a *TFTs* reveste-se também de grande interesse. Este material apresenta propriedades eléctricas superiores comparativamente ao silício amorfo e os resultados obtidos em dispositivos são promissores. Algo que estava fora do âmbito deste trabalho, mas que merece ser alvo de um estudo mais detalhado, é a influência da grelha de protecção nas propriedades electro-ópticas do silício nanoestruturado.

Por fim, e como perspectiva futura relacionada com *TFTs* e dieléctricos de elevada permitividade, apresentam-se resultados preliminares da sua integração em dispositivos com camada activa de óxidos semicondutores. Os dispositivos foram produzidos com uma configuração *staggered bottom gate*, segundo o mesmo procedimento usado nos dispositivos de silício nanoestruturado. Foi utilizada como camada activa uma mistura de óxido de gálio (Ga_2O_3), óxido de índio (In_2O_3) e óxido de zinco (ZnO), conhecida por *GIZO* (*Gallium Indium Zinc Oxide*). A sua deposição foi efectuada por pulverização catódica, partindo de um alvo com fracção molar 0,25 Ga_2O_3 : 0,5 In_2O_3 : 0,25 ZnO (1:2:1). O eléctrodo de porta e o óxido de háfnio foram depositados nas mesmas condições utilizadas na produção de dispositivos de silício nanoestruturado. Como eléctrodos de fonte e dreno foi evaporada uma multicamada de titânio/ouro.

A curva de transferência (Figura 7.1) mostra que estes dispositivos apresentam características eléctricas muito interessantes. A mobilidade de efeito de campo (Tabela 7.I) é muito superior à conseguida com o silício nanoestruturado, ficando, no entanto, abaixo da obtida com o silício policristalino. Os óxidos multicomponente são normalmente amorfos, mas devido à estrutura electrónica peculiar a mobilidade dos portadores aproxima-se à do material cristalino. A não existência de fronteiras de grão evita o aparecimento de barreiras de potencial, e a consequente dispersão dos portadores nessas regiões, permitindo um excelente

desempenho de *TFTs* utilizando estes materiais como camada activa, que depende, obviamente, dos elementos que a compõem.

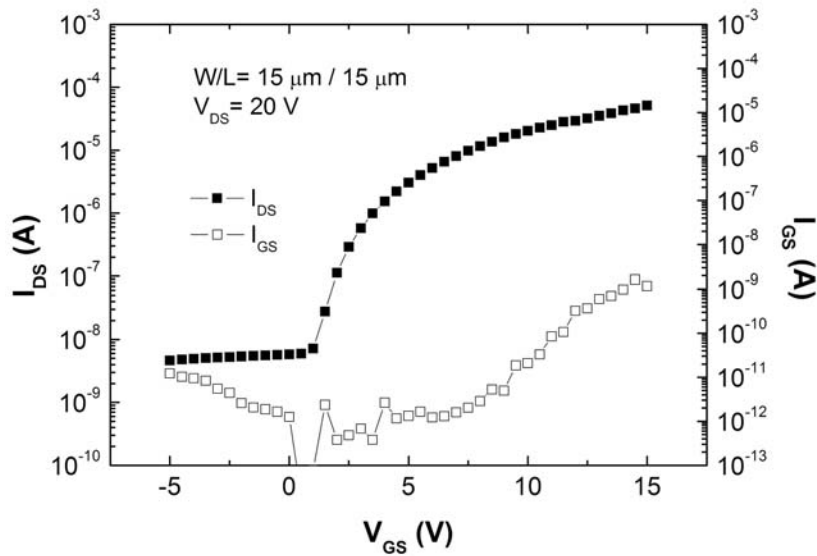


Figura 7.1 - Curva de transferência de um TFT de GIZO integrando óxido de háfnio como dieléctrico.

Tabela 7.1 - Parâmetros eléctricos para o TFT de GIZO integrando óxido de háfnio como dieléctrico.

V_T (V)	S (V/dec)	I_{on}/I_{off}	μ_{sat} (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
1,64	0,83	$1,10 \times 10^4$	6,09

Tendo em conta que todas as camadas que constituem estes dispositivos foram depositadas sem aquecimento do substrato, percebe-se que os dieléctricos de elevada permitividade, nomeadamente os obtidos por pulverização catódica, são de facto uma alternativa válida para *TFTs* à base de óxidos semicondutores processados a baixa temperatura, com possível aplicação em substratos poliméricos flexíveis.