UNIVERSITAT DE BARCELONA

Plasma de silà amb confinament electrostàtic per a la obtenció de silici amorf hidrogenat

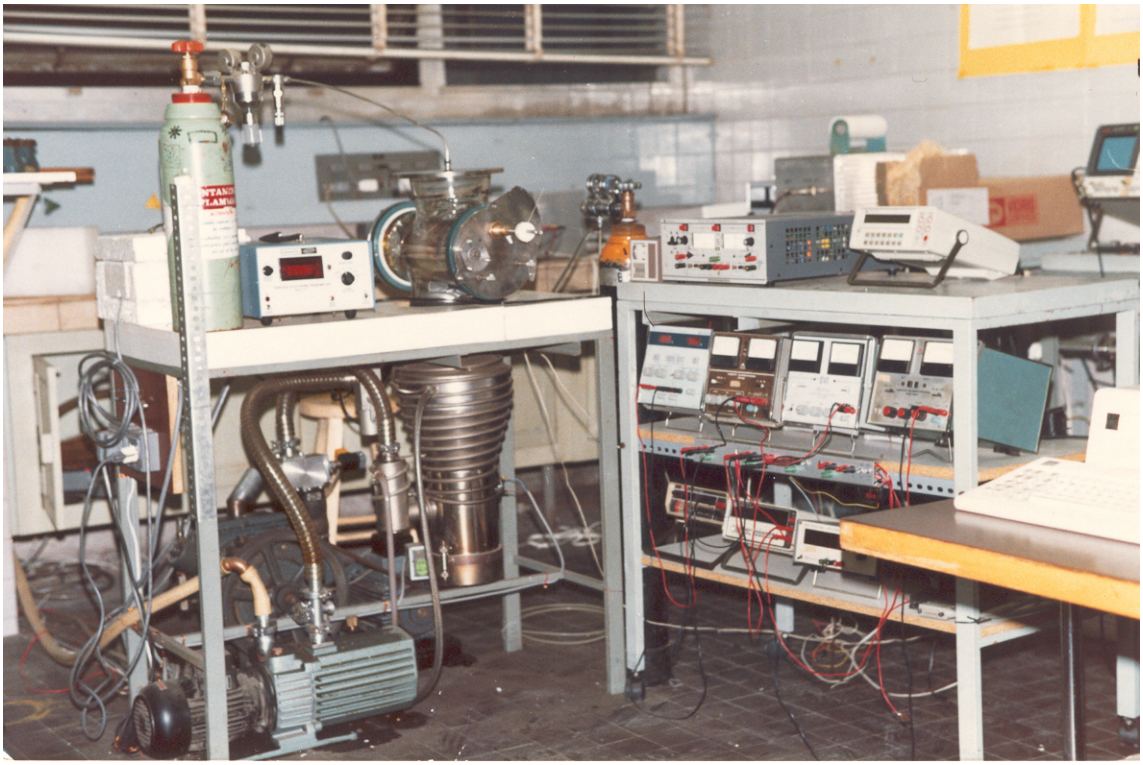
Jordi Andreu i Batallé

Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència ***Reconeixement- NoComercial – SenseObraDerivada 4.0. Espanya de Creative Commons***.

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia ***Reconocimiento - NoComercial – SinObraDerivada 4.0. España de Creative* Commons**.

This doctoral thesis is licensed under the ***Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0. Spain License***.

Plasma de silà amb confinament electrostàtic per a la obtenció de silici amorf hidrogenat



Jordi Andreu

1986

Memòria de la tesi doctoral presentada per: Jordi Andreu i Batallé

Director: José Luís Morenza Gil

Tribunal

President: Dr. Josep Maria Codina Vidal
Secretari: Josep Calderer Cardona
Primer vocal: Antoni Lloret i Orriols
Segon vocal: José Antonio Vallés Abarca
Tercer vocal: Luís Delgado Martínez

UNIVERSITAT DE BARCELONA

DEPARTAMENT D'ELECTRICITAT I ELECTRÒNICA

Av. Diagonal, 645

08028 Barcelona

PLASMA DE SILÀ AMB CONFINAMENT ELECTROSTÀTIC PER A L'OBTENCIÓ DE SILICI AMORF HIDROGENAT

per

Jordi Andreu i Batallé

Memòria per a optar al grau

de Doctor en Ciències Físiques

Barcelona, Setembre del 1986

Als meus pares i germana

A l'Anna i en Xavier

El treball que es presenta es va iniciar el curs 1981-82 i s'ha realitzat en el Laboratori de Capes Primes del Departament d'Electricitat i Electrònica de la Universitat de Barcelona, sota la direcció del Dr. Josep Lluís Morenza i Gil.

AGRAÏMENTS

Els estudis que han permès la redacció d'aquesta memòria són el fruit d'un treball d'equip. El dispositiu experimental utilitzat el vam començar a construir fa cinc anys i constitueix la primera experiència en tècniques de plasma i dipòsit de silici amorf realitzada pel nostre grup. Vull agrair sincerament els ajuts que he rebut i especialment a :

- Dr. Josep Lluís Morenza que ha dirigit aquesta tesi, i que m'ha introduït en el camp de la física de materials i capes primes semiconductores.

- Dr. Josep Mª Codina, Director del Departament, per l'interès que ha demostrat pel treball.

- Dr. Antoni Lloret de l'École Polytechnique de Palaiseau, que ha proposat el tipus de descàrrega i que ens ha introduït en el món dels plasmes de laboratori. Els seus suggeriments sempre han resultat de valuosa utilitat.

- Dr. Joan Esteve que ha estat el meu mestre en les tècniques de laboratori i que sempre ha trobat solucions als problemes que li he presentat.

- Als altres companys del laboratori, que m'han ajudat en multitud d'ocasions i que han sabut crear un ambient agradable en el treball: Dr. Enric Bertran, Dr. Manuel Varela, Dra. Mª Victoria García-Cuenca, Arturo Lousa, Georges Sardin, Juan Carlos Delgado, José Luis Andújar, Cèsar Ferraté, Francisco López, Manuel Manchón i Jordi Cuesta.

- Al Dr. Amílcar Labarta, del Departament d'Òptica, que m'ha ajudat en la confecció dels programes de càlcul numèric.

- Als Srs. Jaume Cabús i Antonio Palomar, del taller mecànic de la Facultat, per la cura en la confecció d'algunes peces del reactor.

- A l'Anna, pel seu ajut i recolzament durant la realització d'aquest treball.

ÍNDEX

Introducció..... 1

1. Dispositiu experimental..... 5

1.1. Introducció..... 5
1.2. Reactor de plasma..... 6
1.3. Sonda de Langmuir..... 10
1.3.1. Generalitats..... 10
1.3.2. Concepte de plasma fred. Longitud de Debye.. 12
1.3.3. Emissió en règim de càrrega d'espai. Llei de Child-Langmuir..... 14
1.3.4. Beina de Debye. Criteri de Bohm..... 15
1.3.5. Teoria de la sonda..... 17
1.4. Analitzador d'energia iònica..... 21

2. Plasma d'argó amb confinament electrostàtic..... 26

2.1. Introducció..... 26
2.2. Paràmetres del plasma en funció de la pressió... 26
2.3. Paràmetres del plasma en funció del potencial de confinament..... 34
2.4 Discussió dels resultats..... 52
2.4.1 Introducció..... 52
2.4.2 Potencial del plasma..... 54
2.4.3 Potencial flotant..... 56
2.4.4 Densitat del plasma..... 57

2.4.5 Temperatura electrònica..... 60
2.4.6 Intensitat de corrent captat per l'electrode de confinament..... 63
2.5. Aplicacions del plasma d'argó amb càtode calent i confinament electrostàtic..... 63

3. Plasma de silà amb confinament electrostàtic..... 69

3.1. Introducció..... 69
3.2. Paràmetres del plasma en funció de la pressió... 70
3.3 Paràmetres del plasma en funció del potencial de confinament..... 75
3.4 Paràmetres del plasma en funció de la intensitat d'electrons emesos pel càtode..... 89
3.5 Discussió dels resultats..... 102
3.5.1 Potencial del plasma..... 104
3.5.2 Potencial flotant..... 105
3.5.3 Densitat del plasma..... 106
3.5.4 Temperatura electrònica..... 108
3.5.5 Intensitat de corrent captat per l'electrode de confinament..... 110
3.6 Aplicacions del plasma de silà amb càtode calent i confinament electrostàtic..... 112

4. Distribució energètica dels electrons..... 122
4.1 Introducció..... 122
4.2 Anàlisi de la densitat electrònica en funció de l'energia..... 124
4.3 Resultats de les mesures..... 126

4.4 Discussió dels resultats..... 128

5. Bombardeig iònic del substrat..... 136

5.1 Introducció..... 136

5.2 Bombardeig iònic en un plasma d'argó..... 137

5.3 Obtenció de les temperatures iòniques..... 146

5.4 Importància del bombardeig iònic per al creixement de làmines de a-Si:H..... 152

Conclusions..... 155

Bibliografia..... 158

Introducció

El silici amorf hidrogenat, a-Si:H, s'ha convertit en el material semiconductor en capa prima més estudiat en els últims deu anys. L'interès despertat per la recerca sobre aquest material és tan gran que l'any 1981 ja hi participaven més de mil investigadors de tot el món [1]. Aquest esforç investigador està en gran part motivat pel gran nombre d'aplicacions industrials, com per exemple :

- Les cèl.lules solars en capa prima i de baix preu de producció, que han progressat espectacularment. En efecte, el grup de la RCA aconseguí l'any 1980 un rendiment en cèl.lules de petita superfície superior al 10 % i des de llavors les eficiències de les cèl.lules de a-Si:H han augmentat considerablement [2]. Actualment el 10 % de rendiment ja ha estat reportat en cèl.lules de gran superfície [3]. També cal destacar que s'ha resolt el problema de la disminució del rendiment de la cèl.lula amb el pas del temps. S'han aconseguit cèl.lules que, després d'un lleuger descens del rendiment a les poques hores de la seva fabricació, el mantenen sense canvis apreciables durant un període de dos anys [4].

- Les matrius de transistors d'efecte de camp per al direccionament de pantalles planes de televisió i monitors d'ordinador, on ja s'han aconseguit models de laboratori que funcionen correctament [5].

- La nova generació de sensors d'imatge, que substituirà

els tubs tipus Vidicon en les càmares de televisió [6].

- En fotoreceptors per fotocopiadores i impressores làser, on ja s'ha aconseguit augmentar un ordre de magnitud el temps de vida dels aparells [7].

- En sensors de gasos, en els quals els transistors d'efecte de camp de silici amorf presenten grans avantatges per a convertir l'activitat química en senyals elèctrics [8].

Per altre part, el silici amorf presenta un gran interès des del punt de vista bàsic degut a les seves propietats semiconductores que existeixen sense la presència d'un ordre de llarg abast. Els primers intents de dopar el silici amorf es van veure condemnats al fracàs [9-10] ja que el material contenia una gran quantitat d'enllaços no saturats.

La incorporació d'hidrogen al silici amorf hidrogenat produeix la saturació dels enllaços lliures, ocasionant una forta disminució de la densitat d'estats a la banda prohibida. La baixa densitat d'estats a la banda prohibida que s'aconsegueix amb la hidrogenació del silici amorf dóna lloc a una sèrie de propietats característiques dels semiconductors que no presentava el silici amorf sense hidrogenar, com són la fotoconductivitat, fotoluminiscència i possibilitat de dopatge per incorporació d'impureses.

El primer silici amorf amb bones propietats semiconductores s'aconseguí l'any 1969, quan Chittick, Alexander i Sterling [11] van desenvolupar una nova tècnica per a dipositar silici amorf mitjançant una descàrrega elèctrica en gas silà (SiH_4), aconseguint un bon efecte de dopatge sobre mostres crescudes a 280°C de temperatura de

substrat. Posteriorment, l'any 1975, Lecomber i Spear publicaren un estudi detallat sobre el dopatge de a-Si:H [12], en el qual aconseguien variar 10 ordres de magnitud la conductivitat del a-Si:H obtingut mitjançant la introducció de diborà (B_2H_6) o fosfina (PH_3) junt amb el silà utilitzat per a la descàrrega.

Ja en aquest estat inicial de la recerca s'intentà dipositar a-Si:H per altres tècniques i s'observaren grans diferències en el material obtingut segons quina fos la tècnica utilitzada, com per exemple : la polvorització catòdica, el dipòsit per feixos de conglomerats (clusters) ionitzats, el dipòsit químic en fase vapor per descomposició tèrmica [13] i l'evaporació reactiva activada per plasma [14].

De totes les tècniques utilitzades, la descàrrega elèctrica en gas silà és la que ha permès produir a-Si:H amb millors propietats. S'ha observat, però, una gran influència de les condicions de descàrrega en les propietats de les capes dipositades [15]. Això fa que sigui molt interessant l'estudi de les característiques del plasma que puguin tenir relació amb les propietats del a-Si:H dipositat, així com la recerca de nous sistemes de dipòsit per tal d'obtenir capes amb bones característiques.

Les descàrregues més correntment utilitzades són les de radiofreqüència o d'alta tensió contínua, que es produeixen a pressions pròximes a 1 mbar. En les descàrregues del primer tipus una part de les ionitzacions prové de l'efecte directe de la radiofreqüència en el volum del plasma i en ambdós tipus els electrons d'alta energia procedents de les parets produeixen ionitzacions.

En el present treball ens proposem estudiar una descàrrega de silà en corrent continu i càtode calent. Aquest tipus de descàrrega pot treballar a pressions molt inferiors (de 1 a 10 μbar) a les convencionals i facilita l'estudi de les característiques del plasma. Per altre part, permet controlar independentment el flux i l'energia dels electrons que són responsables dels processos d'ionització. Per a augmentar la densitat del plasma a baixa pressió s'ha incorporat un confinament electrostàtic consistent en polaritzar la paret del recipient negativament respecte al càtode.

L'objectiu del treball és l'estudi dels paràmetres del plasma de silà i la seva correlació amb els paràmetres tecnològics de la descàrrega. Aquest és el primer pas per aconseguir correlacionar els paràmetres del plasma amb les propietats de les capes dipositades. S'ha començat estudiant la descàrrega en gas argó, la qual ha facilitat la posta a punt del sistema de mesura. S'han tingut especialment en compte aquelles característiques del plasma que poden tenir influència en les propietats de les capes dipositades.

El dispositiu experimental i les tècniques de mesura utilitzades (capítol 1) ens han permès les mesures dels paràmetres corresponents a les poblacions d'electrons en el plasma d'argó (capítol 2) i en el plasma de silà (capítol 3), així com el càlcul de les densitats d'electrons en funció de l'energia per ambdós tipus de plasma i l'ajust d'aquestes mitjançant la suma de distribucions de Maxwell (capítol 4). Finalment, les mesures realitzades amb l'analitzador d'energia iònica ens han permès estudiar el bombardeig dels electrons sobre el substrat (capítol 5).

Capítol 1

DISPOSITIU EXPERIMENTAL

les mesures amb la sonda de Langmuir i l'analitzador d'energia iònica.

Els plasmes amb aport d'electrons per cátode calent permeten arribar a pressions baixes amb bona estabilitat i sense el problema que representa el camp magnètic, això fa que siguin adequats per a l'estudi de les característiques del plasma en la zona de pressions de transició entre el règim laminar i el molecular.

Per al nostre estudi hem construït un reactor de plasma basat en una descàrrega de corrent continu amb càtode calent. Per a obtenir un increment de la densitat de plasma s'ha assajat una configuració amb confinament electrostàtic per tal d'obtenir un notable increment de la densitat del plasma. Aquest tipus de descàrrega permet treballar a baixes pressions, que ens faciliten l'estudi del plasma. Per altra part, les densitats de plasma que s'aconsegueixen permeten velocitats de dipòsit acceptables per la producció de capes de a-Si:H. Per altre part, el confinament electrostàtic aconsegueix aquests avantatges sense introduir cap conplicació en el reactor de plasma.

1.2 Reactor de plasma

El reactor de plasma està representat a la figura 1.1. Està constituït per un recipient de vidre en forma de T tancat per tapes d'acer inoxidable amb juntes tòriques de vitó. Un sistema de buit amb una bomba mecànica permet fer el buit inicial. Independentment, una línia de bomba mecànica i difusora Edwards Diffstak de 1600 l/s de capacitat de bombeig d'hidrogen permet el bombeig de fluxos

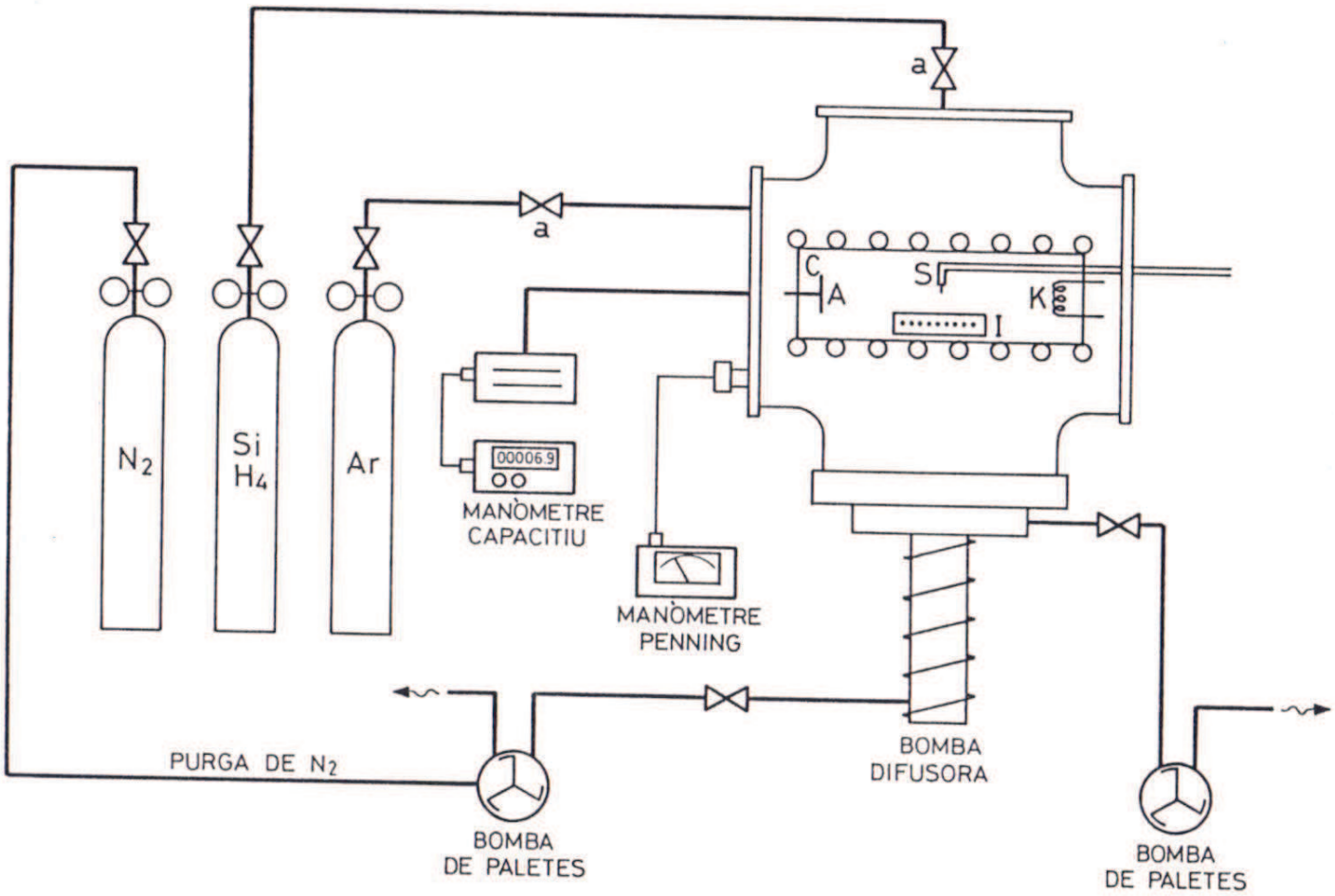


Figura 1.1 Esquema general del reactor de plasma. A: ànode, K: càtode, C: electrode de confinament, S: sonda, I: analitzador d'energia iònica.

constants de gas. Per tal d'entrar quantitats controlades de gas s'utilitza una microvàlvula d'agulla. Mitjançant un diafragma es poden establir condicions de bombeig adequades per a un bon treball de la bomba difusora.

El bombeig amb dues línies independents, una per al buit inicial i una altre per al funcionament en règim dinàmic de gas és indispensable quan es treballa amb silà, ja que aquest gas reacciona espontàniament en contacte amb l'oxigen de l'aire. Utilitzant dues línies independents s'elimina aquest problema ja que l'oxigen passa sempre per una d'elles i el silà per l'altre. A la sortida del sistema de bombeig de silà hi ha una purga d'argó per diluir el gas i evitar explosions quan entri en contacte amb l'aire.

La pressió es mesura amb un manòmetre capacitiu Barocel Model 1174 de Datametrics per a tot l'interval de les pressions per les quals el plasma es manté encès i amb un mesurador de tipus Penning Edwards model CP25-K per a l'alt buit.

A l'interior del recipient de buit hi ha un cilindre d'acer inoxidable, proveït de calefacció amb configuració de tipus forn. Un regulador de temperatura Eurotherm permet mantenir la temperatura constant amb una precisió de 0.1 K.

En una de les bases del cilindre hi ha un filament i prop de l'altre hi ha un electrode circular que actua d'ànode, el cilindre es polaritza negativament respecte al càtode i actua d'electrode de confinament. L'esquema de connexió elèctrica dels electrodes es representa a la figura 1.2.

En les mesures amb sonda de Langmuir és molt important mantenir el plasma estable durant el temps en el

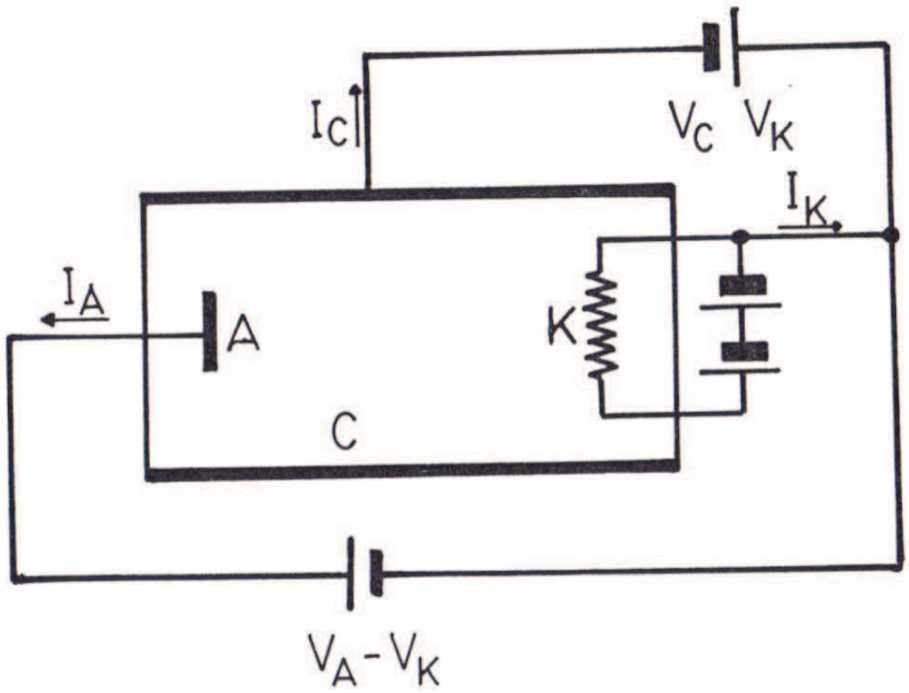


Figura 1.2 Esquema elèctric del reactor de plasma. A: ànode, K: càtode, C: electrode de confinament.

qual es realitza la mesura, per això la font que produeix el corrent del filament està realimentada per a mantenir constant la intensitat del corrent del càtode I_K.

En el reactor es pot encendre un plasma de difusió fent la diferència de potencial entre ànode i càtode V_{AK} igual a la diferència de potencial entre electrode de confinament i càtode V_{CK}. Així el reactor funciona amb dos electrodes, el filament fa de càtode i tot el cilindre fa d'ànode, aquesta és la configuració clàssica per a un plasma amb filament. En polaritzar l'electrode de confinament C (Figura 1.2) negatiu respecte al càtode, els electrons emesos pel càtode no tenen prou energia per arribar a l'electrode de confinament i són reflectits. Això fa disminuir la pèrdua d'electrons a les parets i augmentar la densitat de plasma [20].

Per al dipòsit de làmines, dins del reactor s'hi ha situat un portasubstrats on es posen els substrats de vidre Corning 7059. La temperatura de dipòsit que hem utilitzat habitualment és de 300°C.

1.3 Sonda de Langmuir

1.3.1. Generalitats

Les sondes elèctriques són molt utilitzades per a l'estudi de les característiques del plasma i permeten fer mesures locals de la densitat i de l'energia dels electrons del plasma. En el nostre cas hem utilitzat una sonda cilíndrica de 1 cm de llargada i 0.1 mm de diàmetre muntada sobre una barra ceràmica tal com es mostra a la figura 1.3.

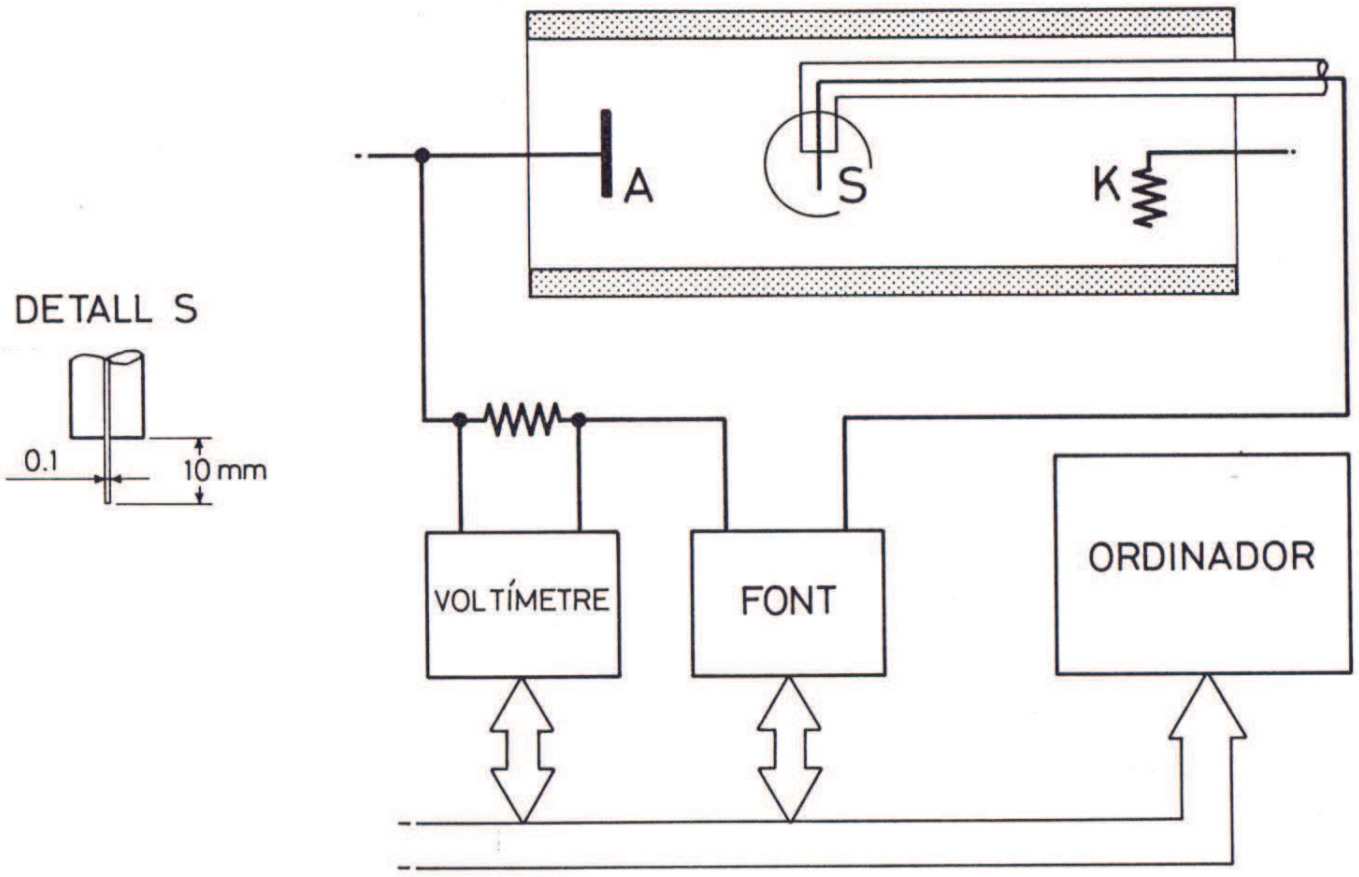


Figura 1.3 Esquema del circuit elèctric de la sonda.

La sonda es pot desplaçar axialment i radial per tot el reactor. La característica I-V de la sonda es recull polaritzant-la amb una font KEPCO BOP100-1M i mesurant la intensitat amb un multímetre HP-3468A , ambdós aparells són pilotats per un ordinador IBM-PC mitjançant una connexió IEEE-488. En tot el montatge s'han minimitzat els efectes del soroll elèctric que poden donar lloc a mesures incorrectes [21,22]. En particular, la regulació del corrent emès pel càtode ha millorat notablement el resutats de les mesures.

1.3.2. Concepte de plasma fred. Longitud de Debye.

Un plasma fred està constituït per molècules, radicals, ions positius i negatius i electrons. En els plasmes de laboratori de baixa energia, que s'utilitzen en els processos de dipòsit, la ionització es dèbil i el nombre d'àtoms neutres és molt superior al d'ions. A més a més, degut a que la massa dels ions és molt més gran que la dels electrons, la transferència de moment en col.lisions elàstiques és molt petita i els ions i els electrons no estan en situació d'equilibri termodinàmic. Malgrat això, es pot suposar que tant els ions com els electrons es troben en una situació de quasi-equilibri entre ells. També cal destacar, en aquest tipus de plasmes, l'existència d'ions negatius, que encara que solen ésser molt minoritaris poden tenir una certa importància. Malgrat això són difícils de detectar i no es tenen en compte en el tractament que es presenta a continuació.

Un conjunt de radicals neutres, ions, i electrons es pot considerar un plasma si en el seu volum es compleix la condició de neutralitat. Aquesta condició no es compleix si observem la distribució de potencials en el plasma a una escala molt petita, o si ens trobem molt propers a un electrode. En aquest cas apareix una forta caiguda de potencial que s'anomena beina de Debye. Les dimensions d'aquesta beina es poden calcular fàcilment prenent unes hipotesis simplificadores escaients. En efecte, podem escriure l'equació de Poisson entre dos plans indefinits i paral.lels, representant un d'ells una superfície metàl.lica tocant al plasma i potencial V_o respecte al plasma i l'altre una superfície del plasma suficientment llunyana per a no estar influïda per la presència del metall, i on la densitat d'electrons és la mateixa que la d'ions (n_o). Si entre els dos plans les densitats d'ions i d'electrons són n_i i n_e, respectivament, l'equació queda :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{e\,(n_i - n_e)}{\epsilon_o} \qquad (1.1)$$

Suposant infinita la massa dels ions, i els electrons en equilibri termodinàmic entre ells, la densitat d'electrons en cada punt es pot expressar en funció de la temperatura electrònica T_e i del potencial del punt. S'obté com a resultat de l'equació (1.1) :

$$V = V_o\ e^{-x/h} \qquad (1.2)$$

éssent

$$h = \sqrt{\frac{\epsilon_o k T_e}{n_o e^2}} \qquad (1.3)$$

El paràmetre h representa la longitud que necessita el plasma per apantallar una perturbació introduïda en ell, i és l'anomenada longitud de Debye.

1.3.3 Emissió en règim de càrrega d'espai. Llei de Child-Langmuir.

Considerem ara el cas d'emissió per part d'una superfície (A) d'un únic tipus de partícules de massa m i càrrega -e a velocitat nul.la. Tractarem el problema com unidimensional i suposarem que les partícules són captades per la superfície B. En un punt on el potencial sigui V la velocitat de les partícules serà:

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} \qquad (1.4)$$

Si suposem règim estacionari, la densitat de corrent és constant per a tot punt entre A i B, i tenim:

$$n(x) = j \left(\frac{2eV}{m}\right)^{-1/2} \qquad (1.5)$$

L'equació de Poisson queda :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{ej}{\epsilon_o} \left(\frac{2eV}{m}\right)^{-1/2} \qquad (1.6)$$

i la seva solució dóna com a resultat la llei de Child-Langmuir per a l'emissió en règim de càrrega d'espai entre dos plans separats una distància d :

$$j = \left(\frac{2}{m\,e}\right)^{1/2} \epsilon_0 \frac{4}{9} \frac{V^{3/2}}{d^2} \qquad (1.7)$$

1.3.4 Beina de Debye. Criteri de Bohm.

Anem ara a considerar quines són les condicions que estableixen el límit de la zona de càrrega d'espai iònica, també anomenada beina de Debye. En ella els ions són accelerats cap a l'electrode a causa de la pèrdua de la neutralitat del plasma, i els electrons no tenen prou energia per penetrar-hi apreciablement. En efecte, considerem que un pla representa una superfície del reactor o de la sonda i que un altre pla representa el límit de la zona de càrrega d'espai. En aquesta última $n_i = n_e$ ja que el plasma pot ser considerat neutre. Suposant a més a més que la temperatura iònica és nul.la i que els ions entren en la zona de càrrega d'espai amb una velocitat v_0, la funció de distribució de les velocitats dels ions queda de la forma :

$$f_i(x,v) = n_0\ \delta\left[\left(v^2 + \frac{2eV}{m}\right)^{1/2} - v_0\right] \qquad (1.8)$$

Éssent e la càrrega dels ions i V el potencial en el punt referit al del plasma. Acceptant que els electrons tenen una distribució quasi maxwel.liana quan entren a la zona de càrrega d'espai, la funció de distribució per a les

velocitats electròniques queda :

$$f_e(x,v) = n_o \left(\frac{m_e}{2\pi k T_e}\right)^{1/2} e^{-m_e\left(v^2 + \frac{2Ve}{m_e}\right)/2kT_e} \qquad (1.9)$$

D'on s'obtenen les densitats d'electrons n_e i d'ions n_i per a un punt a potencial V :

$$n_e = n_o\, e^{+\frac{eV}{kT_e}} \qquad (1.10)$$

$$n_i = n_o\left(1 - \frac{eV}{(1/2)m_i v_o^2}\right)^{-1/2} \qquad (1.11)$$

Amb aquestes densitats de càrrega l'equació de Poisson es pot escriure com :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{e n_o}{\epsilon_o}\left[\left(1 - \frac{eV}{(1/2)m_i v_o^2}\right)^{-1/2} - e^{+\frac{eV}{kT_e}}\right] \qquad (1.12)$$

Una condició necessària per què tingui solució és :

$$\frac{(1/2)m_i v_o^2}{(1/2)kT_e} \gg 1 \qquad (1,13)$$

Aquesta condició és el criteri de Bohm per a l'estabilitat d'una zona de càrrega d'espai iònica i ens diu que és necessari que els ions entrin en la zona de càrrega d'espai amb una energia més gran que $(1/2)k_B T_e$, molt superior a la seva energia tèrmica mitjana (T_i), ja que es compleix $T_i \ll T_e$.

1.3.5 Teoria de la sonda

L'anàlisi de plasmes mitjançant sondes eléctriques ha estat molt estudiat i existeixen diverses teories que són aplicables segons les condicions de la descàrrega. Es troben bones recopilacions de les teories existents en diverses referències [23-26].

Experimentalment, la sonda de Langmuir consisteix en un petit electrode, generalment cilíndric, en contacte amb el plasma. Polaritzant la sonda s'obté la característica I-V representada esquemàticament a la figura 1.4. Quan la diferència de potencial entre la sonda i el plasma és zero, $V_{SP}=0$, a ella arriben els corrents de difusió d'ions i d'electrons. Degut a la poca massa i alta energia dels electrons, el corrent electrònic és molt més gran que el corrent iònic. Si fem V_{SP} negatiu (Zona B, figura 1.4) no tots els electrons que formen part del corrent de difusió tenen prou energia per arribar a la sonda. Si suposem l'equilibri tèrmic entre els electrons, el fet que el plasma sigui poc dens permet aplicar la llei de Boltzmann, i la densitat electrònica es pot escriure com :

$$n_e = n_o \, e^{+\frac{eV_{sp}}{kT_e}} \qquad (1.14)$$

El corrent de difusió captat per una sonda d'àrea A_a ve donat per :

$$I = A_a n_o e \left(\frac{kT_e}{2\pi m_e}\right)^{1/2} e^{+\frac{eV_{sp}}{kT_e}} \qquad (1.15)$$

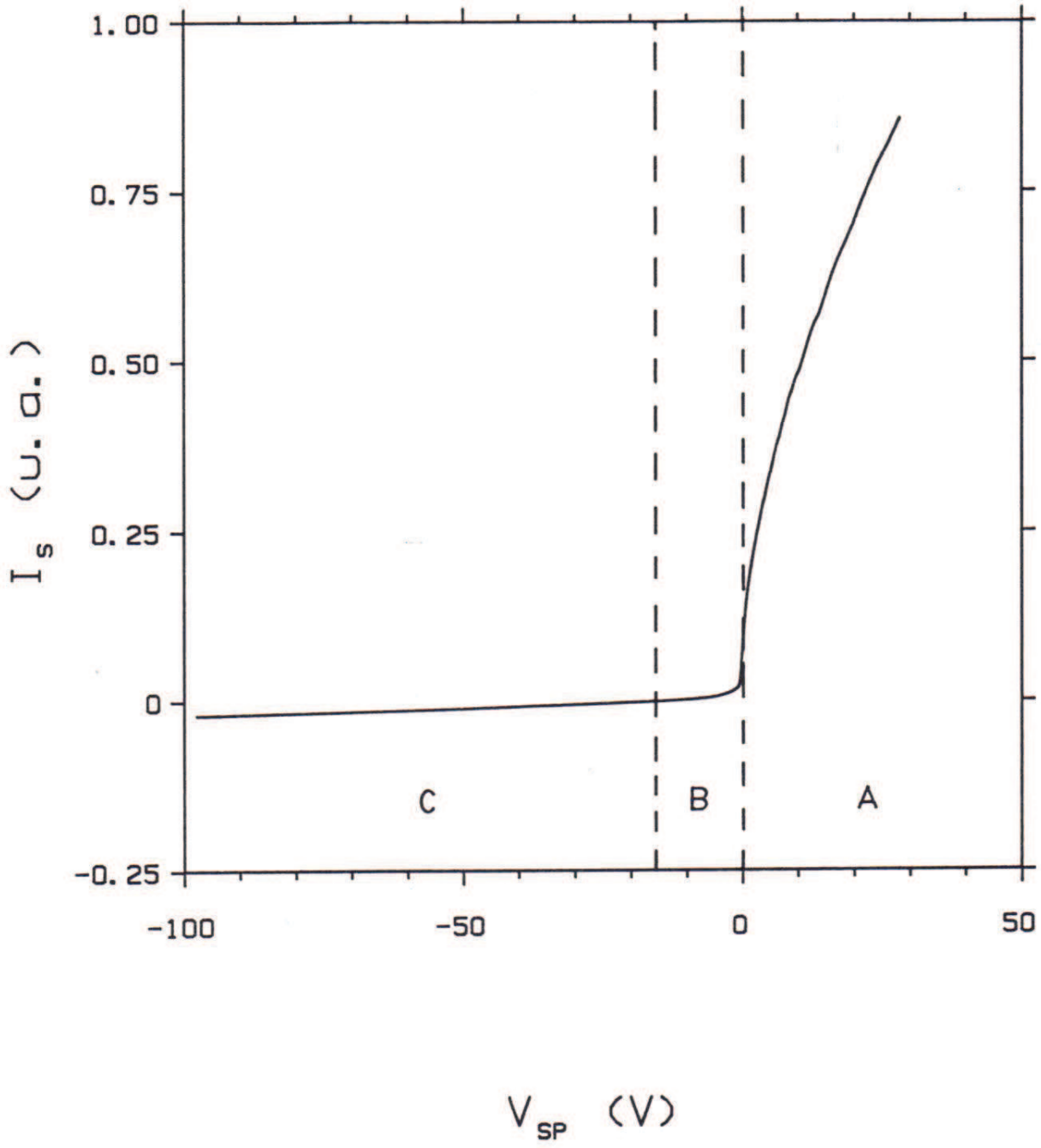


Figura 1.4 Corrent captat per la sonda en funció del potencial referit al plasma.

i, per una sonda cilíndrica de radi R_s i longitud L_s, on R_s s'expresa en m, L_s en m, T_e en eV, V_{sp} en V i I en A):

$$I = \frac{n_o R_s L_s \sqrt{T_e}}{5.95\ 10^{12}}\ e^{+(V_{sp})/T_e} \qquad (1.16)$$

que en una gràfica semilogarítmica de la intensitat en funció de la tensió donaria una recta.

Si hi ha diferents grups d'electrons amb diferents temperatures electròniques, el que s'obté és la suma dels corrents que corresponen a cada distribució, la qual en una gràfica semilogarítmica ens donaria rectes amb diferents pendents.

La zona C de la figura 4 és la corresponent al corrent d'ions, si V_{sp} és prou negatiu la quantitat d'electrons amb energia suficient per arribar a la sonda és menyspreable i el que domina és un corrent d'ions de sentit contrari al corrent d'electrons. Per fer una anàlisi més detallada del corrent electrònic de la zona B s'hi ha de restar l'extrapolació del corrent iònic de la zona C, encara que aquest és menyspreable quan el corrent electrònic comença a ésser important.

La zona A de la figura 4 és la del corrent de saturació electrònic. Quan V_p és més gran que zero els electrons són accelerats cap a la sonda. Si suposem règim no col.lisional i distribució maxwel.liana de velocitats per als electrons, el tractament de Langmuir i Mott-Schmitt per a una sonda cilíndrica [23] porta a :

$$I = A_s j \frac{s}{a}\left(\mathrm{erf}\left(+\frac{a^2}{s^2-a^2}\frac{eV_{sp}}{kT_e}\right)^{1/2} + e^{+\frac{eV_{sp}}{kT_e}}\left[1-\mathrm{erf}\left(+\frac{s^2}{s^2-a^2}\frac{eV_{sp}}{kT_e}\right)^{1/2}\right]\right) \qquad (1.17)$$

on a és el radi de la sonda i s el radi del límit de la zona de càrrega d'espai. En l'aproximació de s>>a tenim :

$$I^2 = \frac{4}{\pi} A_a^2 j_r^2 \left(1 + \frac{eV_{sp}}{kT_e}\right) \qquad (1.18)$$

éssent j_r la densitat de corrent de difusió d'electrons, que per una distribució maxwel.liana és :

$$j_r = n_o\, e \left(\frac{kT}{2\pi m_e}\right)^{1/2} \qquad (1.19)$$

En el cas que s'obtingui una dependència lineal entre I^2 i V és fàcil trobar la densitat del plasma a partir del pendent de la recta. En unitats pràctiques tenim

$$n_o = n_e = 5.93\ 10^{12}\ \frac{\sqrt{B_s}}{R_s\ L_s} \qquad (1.20)$$

on B_s és el pendent de la recta I^2-V en la regió de saturació expressat en mA^2V^{-1}, R_s i L_s són el radi i la longitud de la sonda expressats en metres i n_e la densitat electrònica expressada en m^{-3}.

Per a obtenir els paràmetres del plasma a partir de la característica I-V de la sonda es comença restant la contribució del corrent iònic que s'obté per extrapolació lineal de la zona de potencials molt negatius. Després es fa una minimització lineal per mínims quadrats de la zona corresponent al corrent de saturació electrònic, comprovant cada vegada la linealitat de I^2 en funció de V. Finalment, amb una minimització no lineal de la zona B de la gràfica mitjançant una suma d'exponencials, s'obtenen les temperatures de les diverses poblacions d'electrons, la

menor de las quals és la que correspon als electrons majoritaris. Aquesta temperatura s'introdueix en (1.20) per a obtenir la densitat de plasma.

1.4 Analitzador d'energia iònica

Amb la sonda de Langmuir és pràcticament impossible extreure informació sobre el flux i energia dels ions que arriben al substrat. Per a poder mesurar aquests paràmetres, de gran importància per al dipòsit de capes, s'ha construït un analitzador d'energia iònica (figura 1.5). Aquest té en primer lloc una reixa en contacte amb el plasma, la qual fixa el potencial d'un pla, i es polaritza negativament respecte al plasma per impedir el pas d'electrons i accelerar els ions. Una reixa al seu darrera es pot polaritzar positivament respecte a l'anterior per tal de frenar els ions que han travessat la primera reixa. El potencial d'aquesta segona reixa l'anomenarem potencial retardador. Els ions que aconsegueixen travessar-la són col.lectats per una placa polaritzada negativament respecte a la primera. Es poden trobar descripcions més detallades d'aquesta tècnica de mesura a [27-29].

Per no pertorbar el potencial d'un pla enreixat en contacte amb el plasma és necessari que la grandària dels forats de la reixa sigui menor que la longitud de Debye, ja que en cas contrari el plasma flueix a través d'ells. Per a construir l'analitzador d'energia iònica s'han utilitzat reixes de 5 µmx5 µm i de 36 % de transparència.

Mesurant el corrent de la placa en funció del potencial retardador s'obté una gràfica com la que es mostra

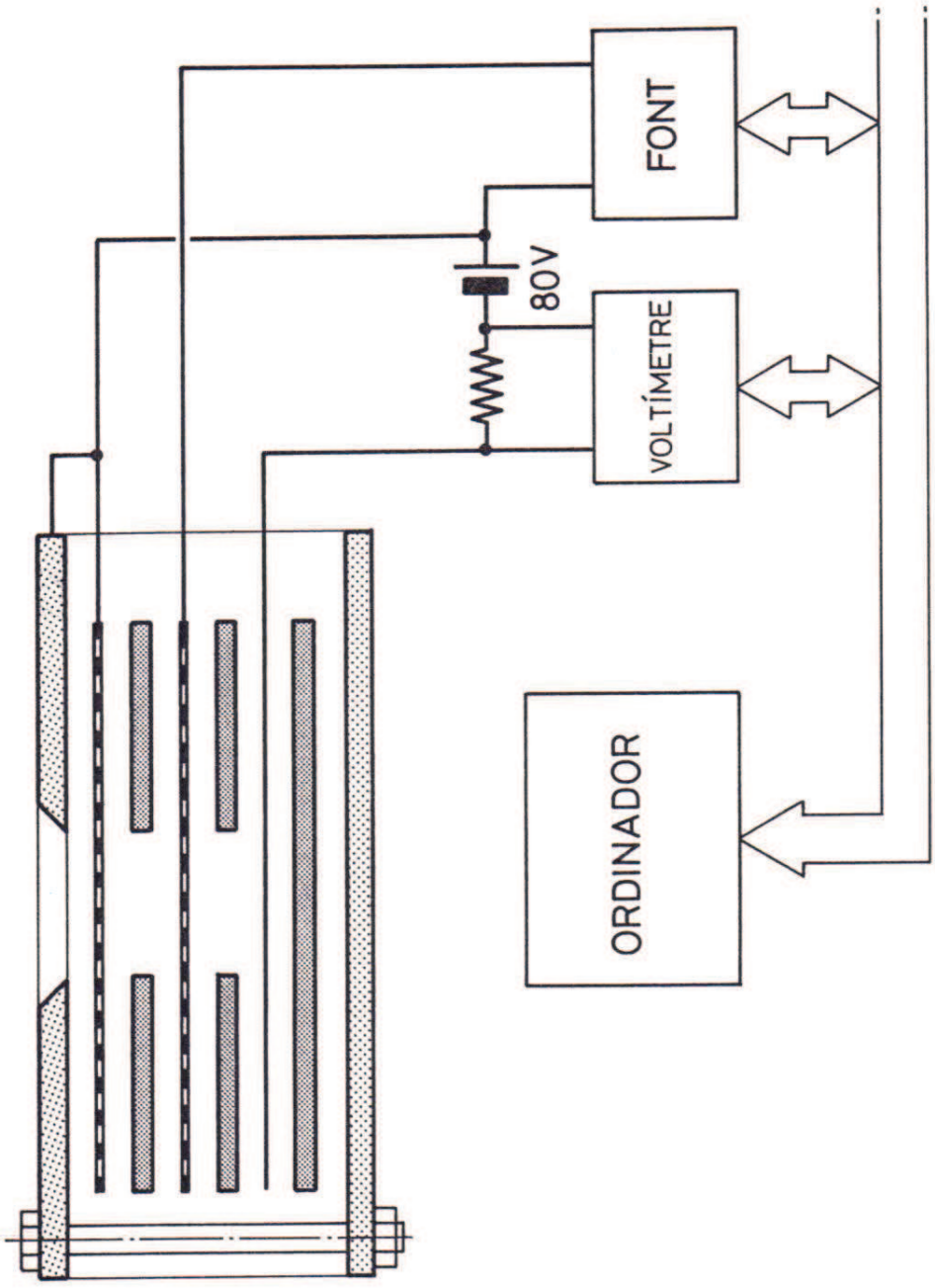


Figura 1.5 Esquema del circuit de l'analitzador d'energia iònica.

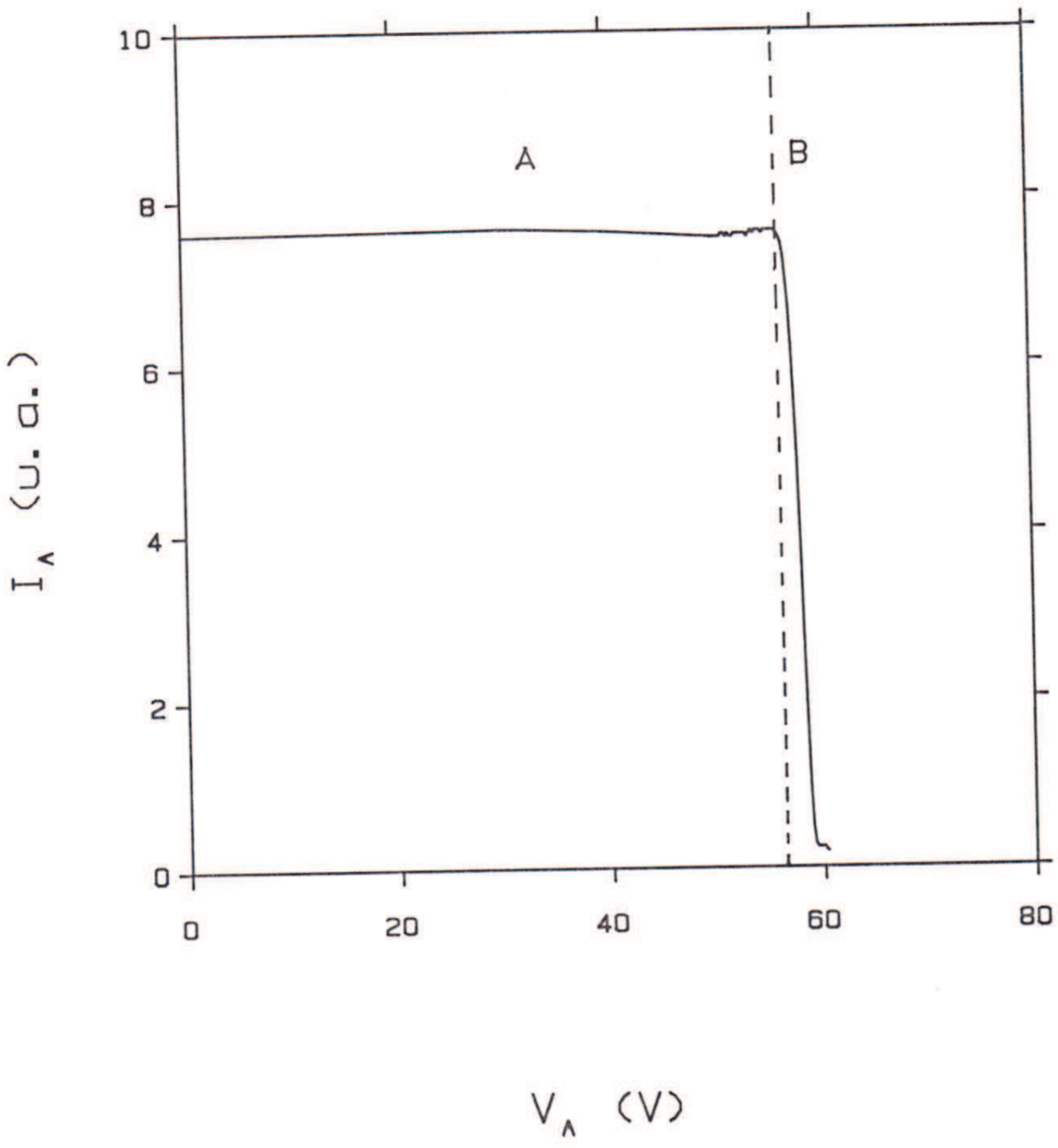


Figura 1.6 Corrent iònic captat per l'analitzador en funció del potencial retardador.

esquemàticament a la figura 1.6. En ella cal distingir dues zones ben diferenciades. La zona A presenta un corrent que és constant i a partir del qual es pot calcular el flux d'ions que arriba al substrat. La zona B presenta una disminució del corrent captat per l'analitzador quan augmenta el potencial retardador. L'energia cinètica mitjana amb què els electrons arriben al substrat correspon al potencial retardador quan el corrent s'ha reduït a la meitat. L'amplada d'aquesta zona ens dóna la dispersió de l'energia dels ions.

Els ions adquireixen energia en la caiguda de potencial corresponent a la zona de càrrega d'espai que es forma tocant a la primera reixa. La dispersió energètica és conseqüència de les col.lisions en aquesta zona i possiblement de col.lisions a l'interior de l'analitzador, però pràcticament no depèn de l'energia dels ions en el centre del plasma. Aquests estan termalitzats junt amb els neutres a la mateixa temperatura que la paret del reactor (≈300°C). La dispersió en energies deguda al moviment tèrmic dels ions abans d'ésser accelerats a la zona de càrrega d'espai és de l'ordre de 0.05 eV, molt menor que la observada experimentalment (>1 eV).

El flux d'ions captat per un analitzador pla es pot escriure en funció de la temperatura dels ions suposant una distribució d'energia maxwel.liana :

$$\Phi_i = n_o\left(\frac{kT_i}{2\pi m_i}\right)^{1/2} \qquad (1.21)$$

on n_o és la densitat del plasma, T_i la temperatura dels ions i m_i la seva massa. El flux d'ions que arriba al substrat en

funció de l'energia es pot obtenir derivant el corrent d'ions captat respecte al potencial retardador. La representació d'aquesta derivada mostra un pic centrat a l'energia amb la qual els ions arriben al substrat. Excepte per a pressions molt petites l'amplada del pic es deu principalment als processos de col.lisió a la zona de càrrega d'espai i a l'interior de l'analitzador.

Capítol 2.

PLASMA D'ARGÓ AMB CONFINAMENT ELECTROSTÀTIC.

2.1. Introducció.

S'ha realitzat l'estudi del plasma d'argó creat per una descàrrega en corrent continu, amb càtode calent i confinament electrostàtic previament al del plasma de silà obtingut amb les mateixes condicions de descàrrega. L'argó, éssent un gas noble, simplifica l'estudi dels processos que poden tenir lloc en el plasma. A més a més, l'absència de dipòsit sobre les parets del reactor o sobre la sonda de Langmuir elimina possibles problemes a l'hora de fer les mesures.

En aquest capítol es presenten els resultats de les mesures dels paràmetres del plasma d'argó sota diferents condicions de descàrrega. S'ha variat la pressió en el recipient, el potencial aplicat sobre l'electrode cilíndric de confinament (V_{CK}) i la relació d'àrees entre l'ànode i l'electrode de confinament (S_A/S_C). En tots els experiments amb argó s'ha mantingut constant la diferència de potencial entre l'ànode i el càtode (V_{AK}= 50 V) i s'ha fixat un valor del corrent emès pel filament (I_K=100 mA). La temperatura del recipient s'ha mantingut estable a 300°C per evitar variacions en la densitat de molècules dins del reactor a una pressió donada.

2.2. Paràmetres del plasma en funció de la pressió.

S'ha estudiat el comportament del plasma d'argó a pressions entre 2 µbar i 24 µbar en diferents condicions de descàrrega. Cal distingir dos règims de descàrrega en els

quals el plasma presenta característiques clarament diferenciades: el règim no confinat, en què l'electrode de confinament es connecta al potencial de l'ànode; i el règim confinat, en el qual l'electrode de confinament es polaritza negatiu respecte al càtode (V_{CK}=-30 V).

En el règim confinat, la relació d'àrees entre l'ànode i l'electrode de confinament influeix en les característiques del plasma obtingut. Per aquest motiu en el règim confinat s'ha experimentat amb tres grandàries d'ànode diferents que determinen relacions d'àrees ànode-electrode de confinament de S_A/S_C=0.015, 0.03 i 0.06.

Els resultats del potencial del plasma (V_P), potencial flotant (V_F), densitat del plasma (N_e), temperatura electrònica (T_e) i corrent captat per l'electrode de confinament (I_C) es presenten a la Taula 2.1.

Els resultats de la mesura del potencial del plasma referit al potencial de l'ànode en funció de la pressió per a les diferents geometries es presenta a la figura 2.1. S'observa que, per al plasma no confinat (□) i per al confinat amb l'ànode més gran (△), el potencial del plasma és moderadament positiu respecte al potencial de l'ànode. Per a l'ànode intermedi (○) el potencial del plasma és moderadament negatiu, mentre que per a l'ànode més petit (+) hi ha un fort canvi del potencial del plasma que es fa molt negatiu ($V_{PA}\approx$-25 V), intermedi entre el potencial de l'ànode i el del càtode (V_{KA}=-50 V).

Els resultats de la mesura del potencial flotant referit al potencial de l'ànode es presenten a la figura 2.2. S'observa que, a mesura que disminueix la grandària de l'ànode, el potencial flotant es fa més

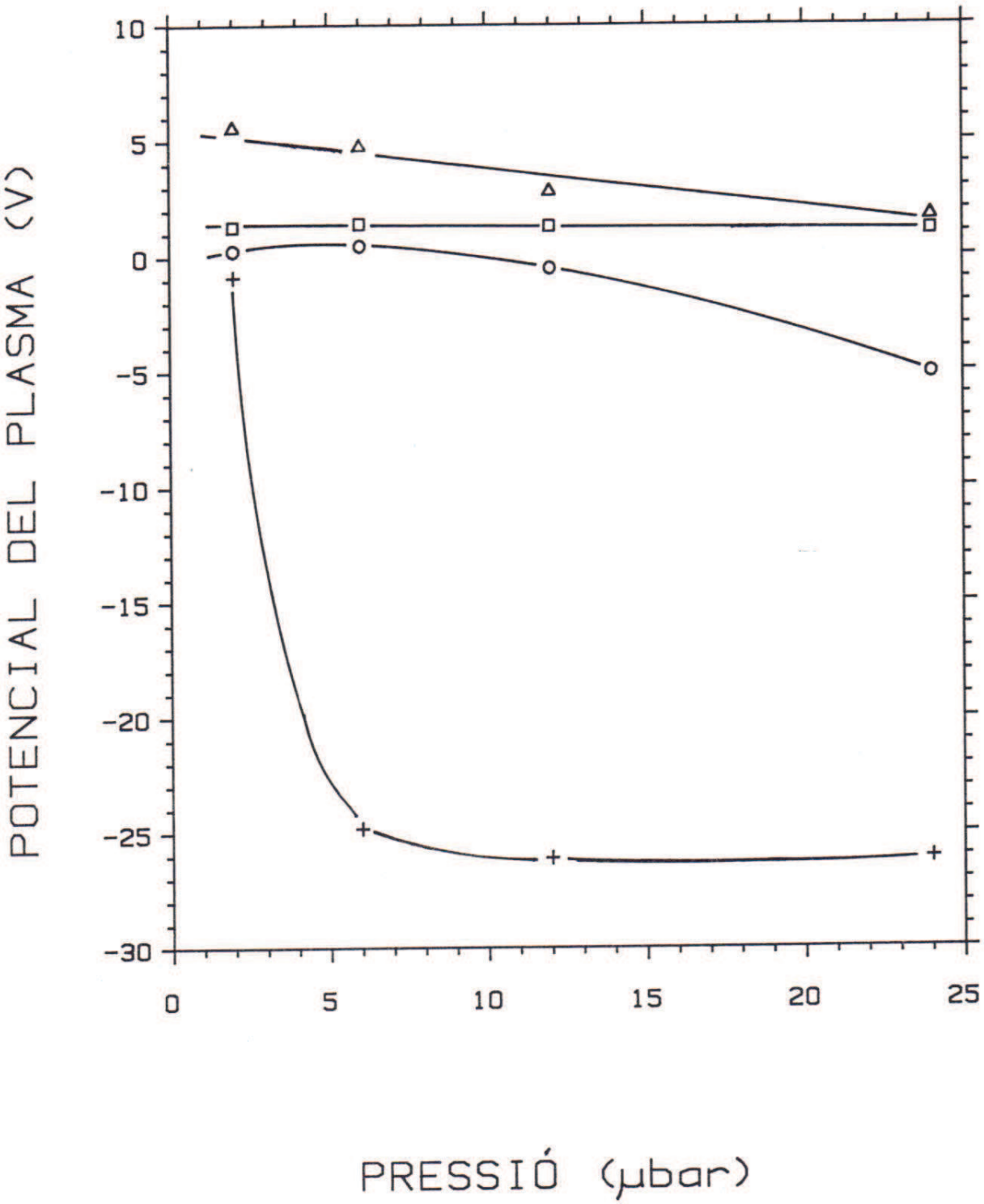


Figura 2.1 Potencial del plasma d'argó referit a l'ànode en funció de la pressió per a diferents relacions de superfície ànode-electrode de confinament (S_A/S_C) en règim confinat i no confinat :

	S_A/S_C	V_{CK} (V)
+	0.015	-30
O	0.03	-30
△	0.06	-30
□		50

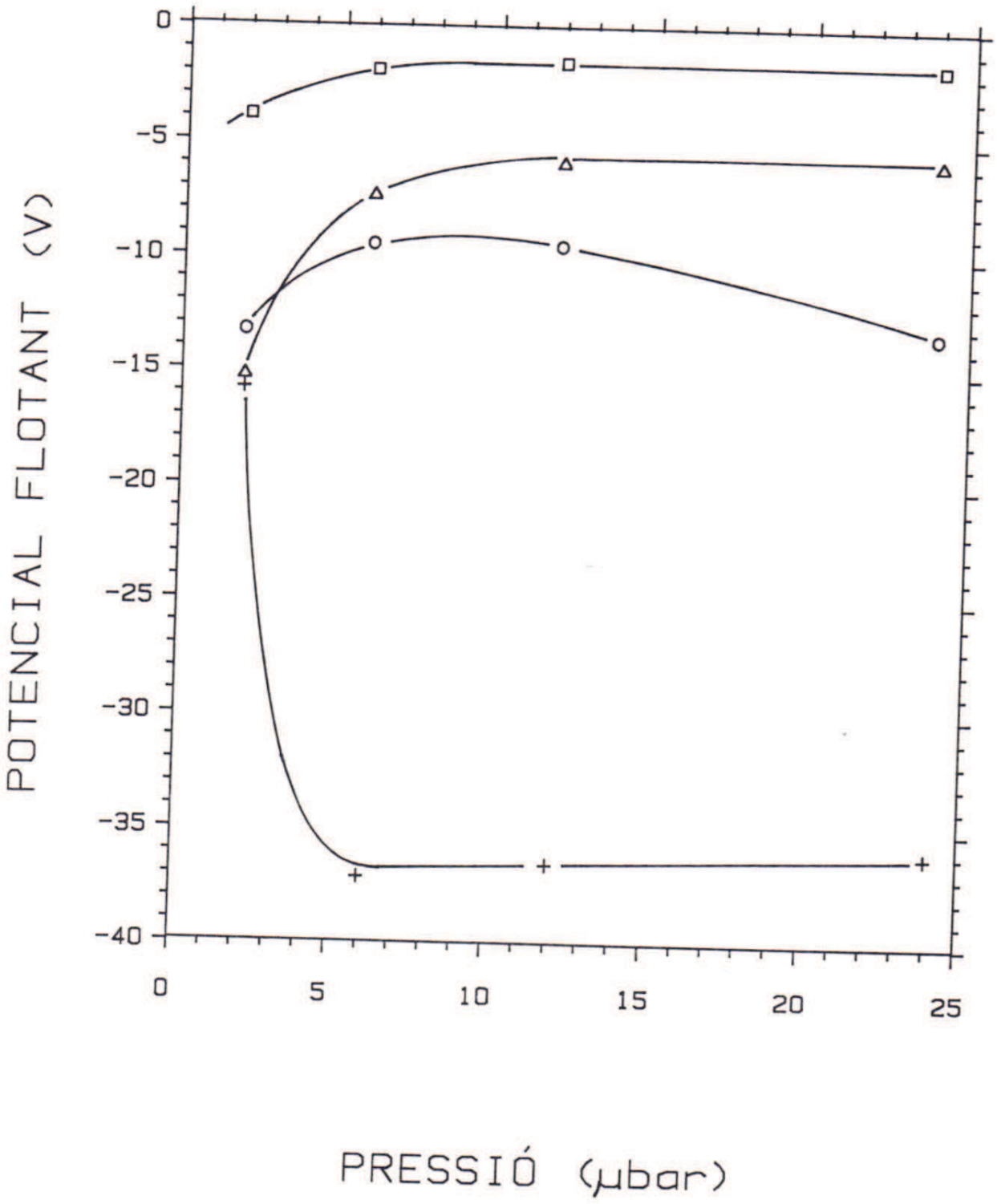


Figura 2.2 Potencial flotant del plasma d'argó referit a l'ànode en funció de la pressió per a diferents relacions de superfície ànode-electrode de confinament (S_A/S_C) en règim confinat i no confinat :

	S_A/S_C	V_{CK} (V)
+	0.015	-30
O	0.03	-30
△	0.06	-30
□		50

negatiu.

La densitat de plasma en funció de la pressió, per a diferents àrees de l'ànode i condicions de confinament es presenta a la figura 2.3. S'observa que la màxima densitat del plasma s'obté en règim confinat. A altes pressions s'obté amb l'ànode més gran, mentre que a baixes pressions s'obté amb l'ànode petit. S'observa un comportament irregular de la densitat de plasma en règim confinat per a l'ànode petit. Aquesta irregularitat, a pressions al voltant de 5 µbar, coincideix amb la forta variació observada en el potencial de plasma i en el potencial flotant.

La temperatura electrònica mesurada en funció de la pressió per a diferents àrees de l'ànode i diferents condicions de confinament es presenta a la figura 2.4. Cal destacar la persistència del comportament singular per a pressions al voltant de 5 µbar en règim confinat i per a l'ànode petit. Excepte en aquest cas, la temperatura electrònica disminueix en augmentar la pressió. Les temperatures electròniques obtingudes estan compreses entre 0.5 i 3.0 eV.

El corrent captat per l'electrode de confinament, en règim confinat, en funció de la pressió i per a diferentes grandàries d'ànode es representa a la figura 2.5. S'observa que a pressions altes els corrents son més grans per a les grandàries d'ànode grans, mentre que a pressions petites, els corrents d'electrode de confinament són superiors per a ànodes petits. Es manté la irregularitat observada en les gràfiques anteriors per a l'ànode petit a pressions al voltant de 5 µbar.

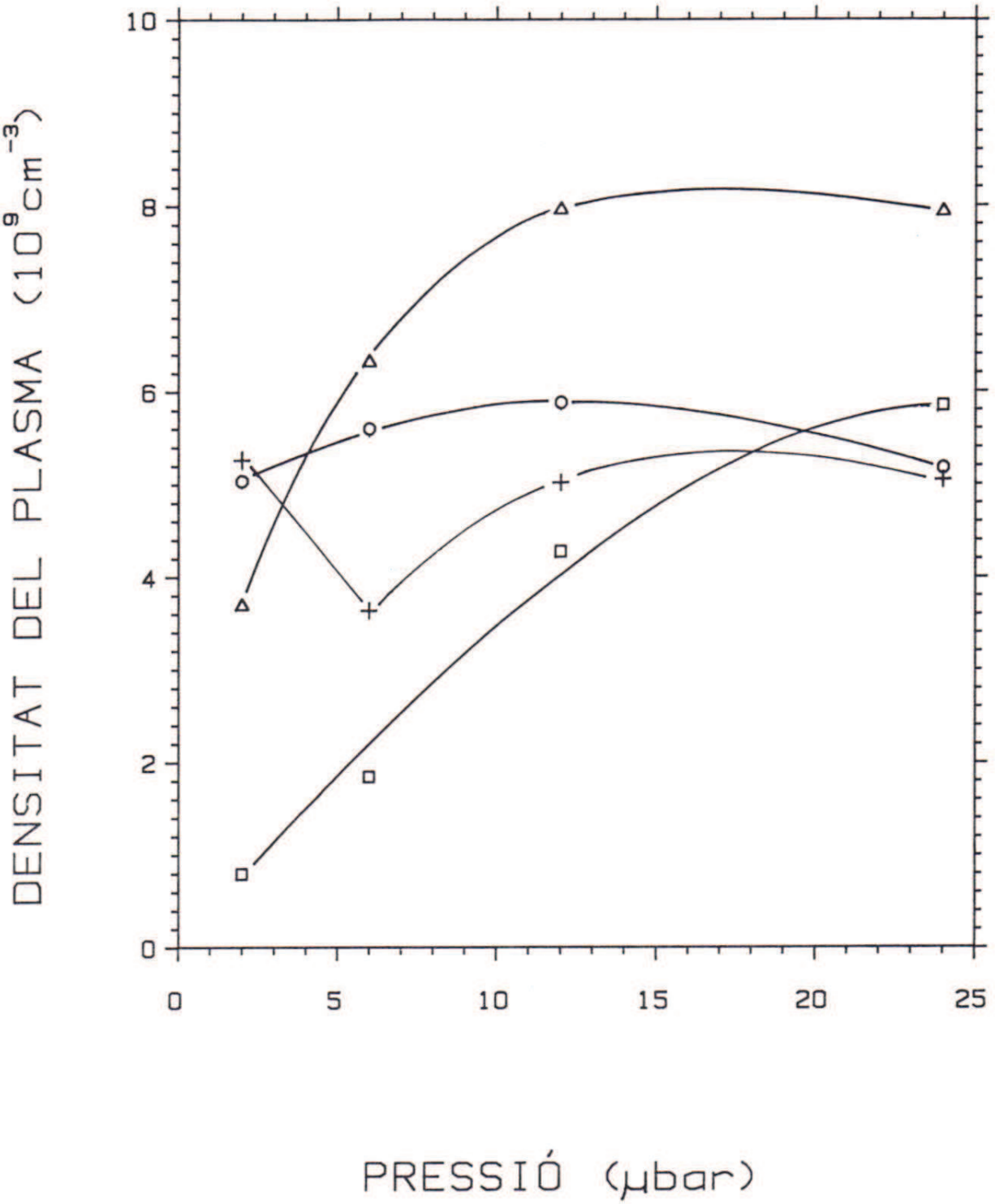


Figura 2.3 Densitat del plasma d'argó en funció de la pressió per a diferents relacions de superfície ànode-electrode de confinament (S_A/S_C) en règim confinat i no confinat :

	S_A/S_C	V_{CK} (V)
+	0.015	-30
O	0.03	-30
△	0.06	-30
□		50

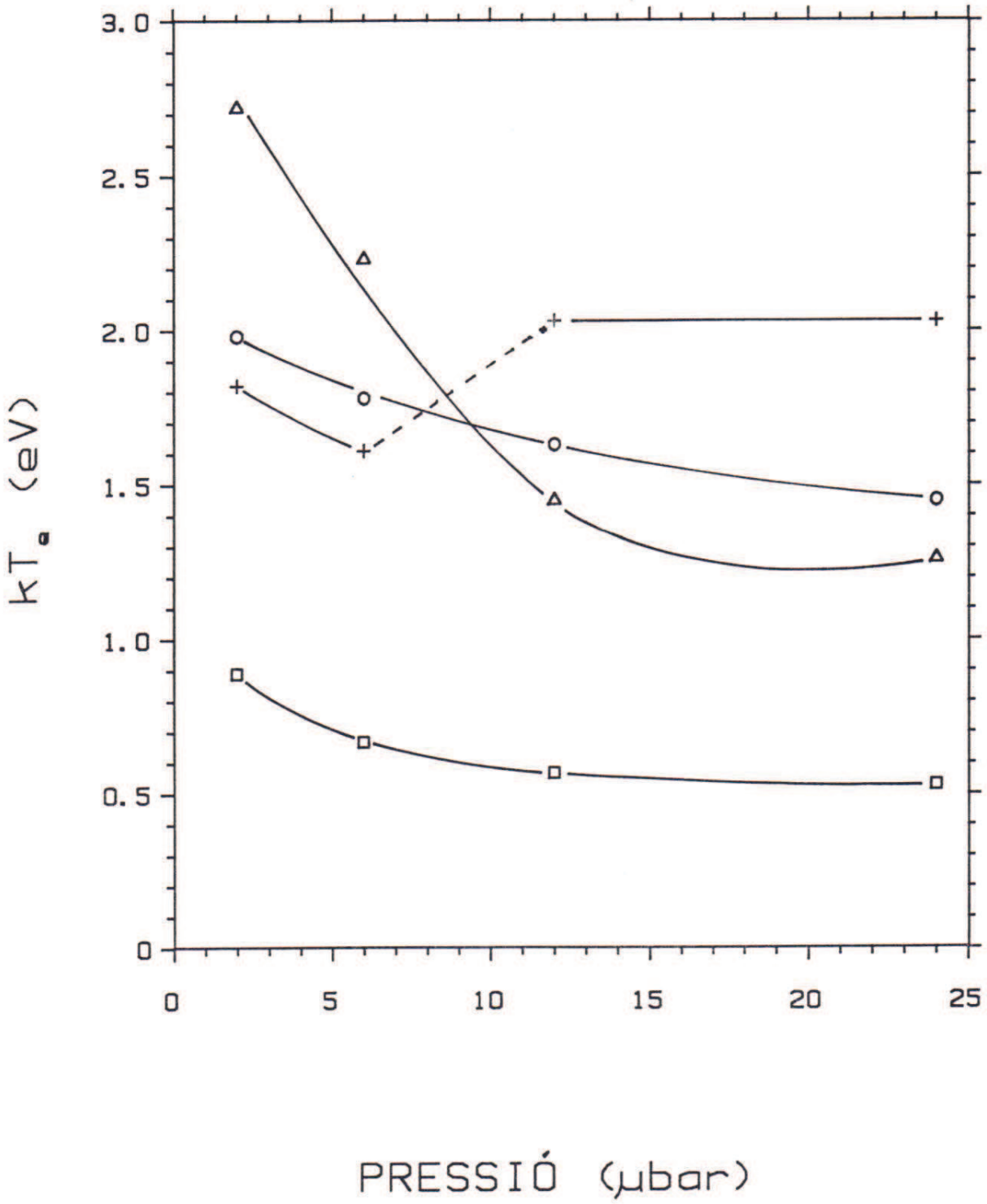


Figura 2.4 Temperatura electrònica del plasma d'argó en funció de la pressió per a diferents relacions de superfície ànode-electrode de confinament (S_A/S_C) en règim confinat i no confinat :

	S_A/S_C	V_{CK} (V)
+	0.015	-30
o	0.03	-30
△	0.06	-30
□		50

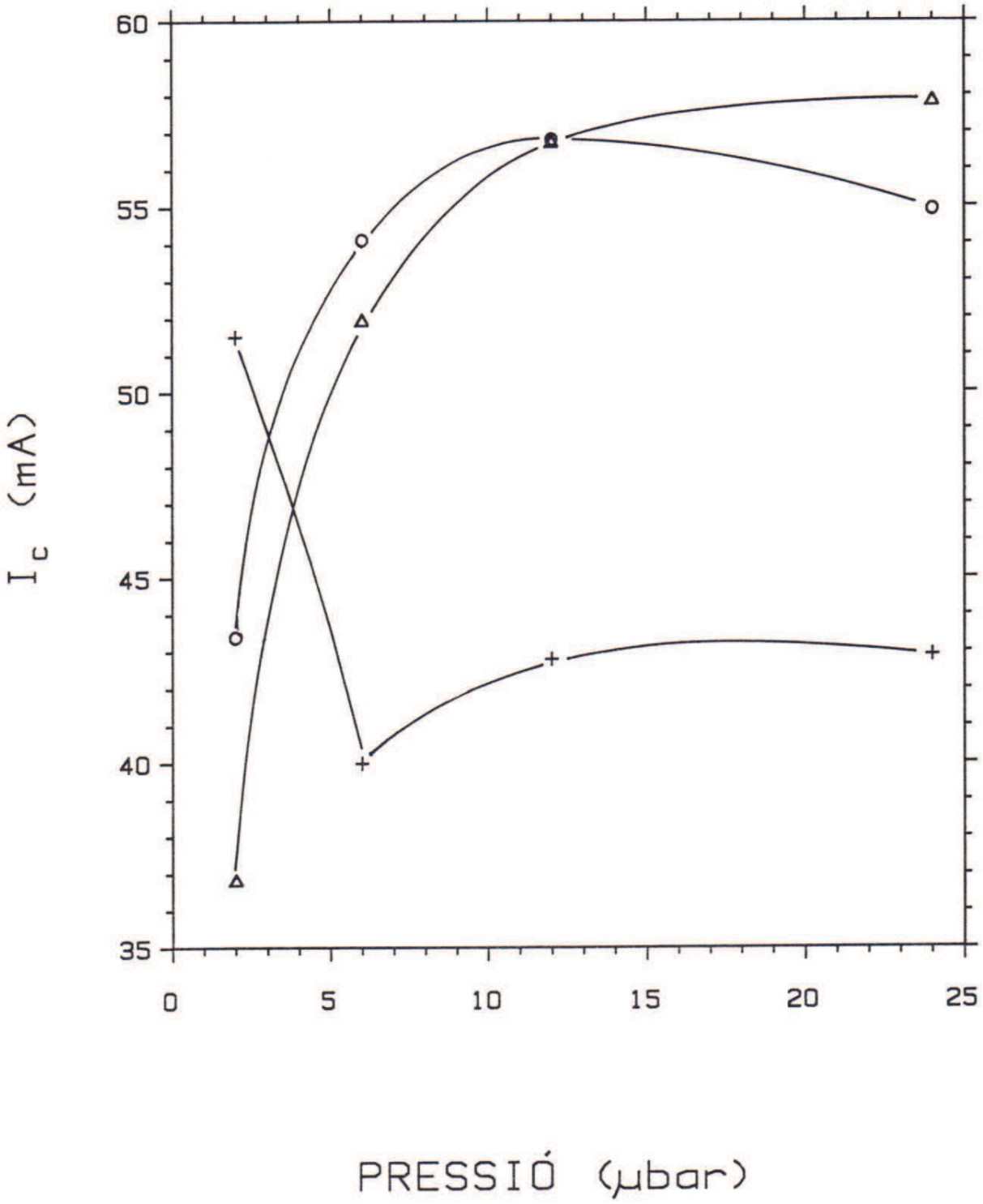


Figura 2.5 Intensitat de l'electrode de confinament per al plasma d'argó en funció de la pressió per a diferents relacions de superfície ànode-electrode de confinament (S_A/S_c) en règim confinat i no confinat :

	S_A/S_c	V_{CK} (V)
+	0.015	-30
O	0.03	-30
△	0.06	-30
□		50

2.3. Paràmetres del plasma en funció del potencial de confinament.

Els resultats de les mesures dels paràmetres del plasma en funció del potencial de confinament en diferents condicions de pressió i de superfície de l'ànode es presenten a les taules 2.1 fins 2.4. Recordem que s'han mantingut constants la diferència de potencial entre ànode i càtode (V_{AK}=50 V), el corrent d'electrons emesos pel càtode (I_K=100 mA) i la temperatura dels neutres (300°C).

Cal considerar tres casos en el comportament dels paràmetres del plasma en funció del potencial de confinament; el cas en què el potencial de l'electrode de confinament és més negatiu que el càtode, és el que venim anomenant règim confinat; el cas en què el potencial de l'electrode de confinament és el mateix que el de l'ànode, que anomenem cas no confinat, i el cas en què l'electrode de confinament es deixa aïllat, que és aproximadament equivalent a fer la descàrrega en un recipient no conductor entre un càtode i un ànode de la grandària corresponent.

El potencial del plasma referit a l'ànode en funció del potencial de l'electrode de confinament referit al càtode es presenta a les figures 2.6, 2.7 i 2.8 per a relacions d'àrees entre ànode i electrode de confinament de 0.015, 0.03 i 0.06 respectivament. El primer que cal destacar és la gran diferència que existeix en el comportament del potencial de plasma depenent de quina sigui l'àrea de l'ànode. Per a l'ànode gran el potencial del plasma és positiu respecte a l'ànode i no hi ha grans diferències entre el règim confinat i el no confinat (figura 2.8). Per a

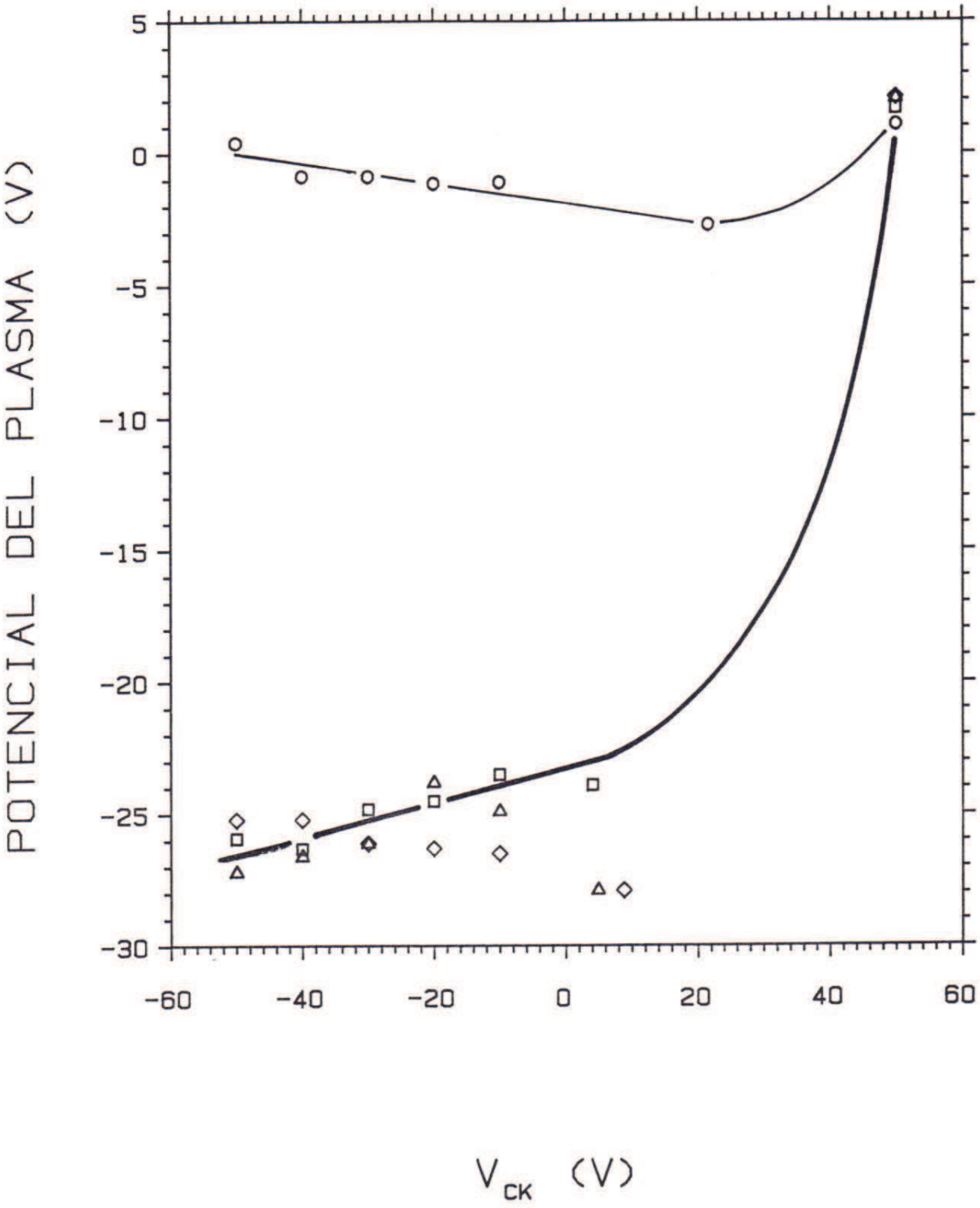


Figura 2.6 Potencial del plasma d'argó referit a l'ànode en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.015 i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 6 △ 12 ◇ 24

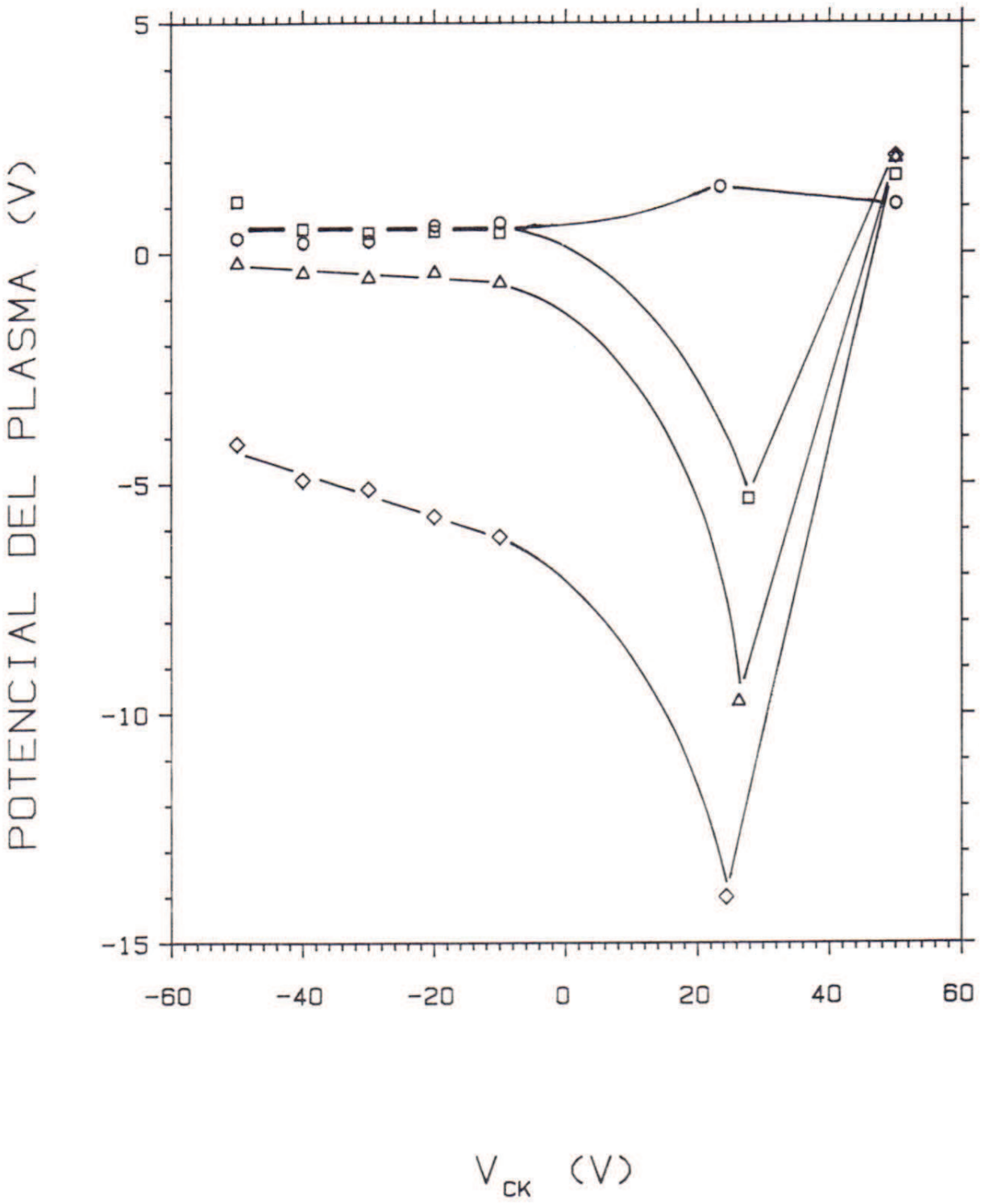


Figura 2.7 Potencial del plasma d'argó referit a l'ànode en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.03 i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 6 △ 12 ◇ 24

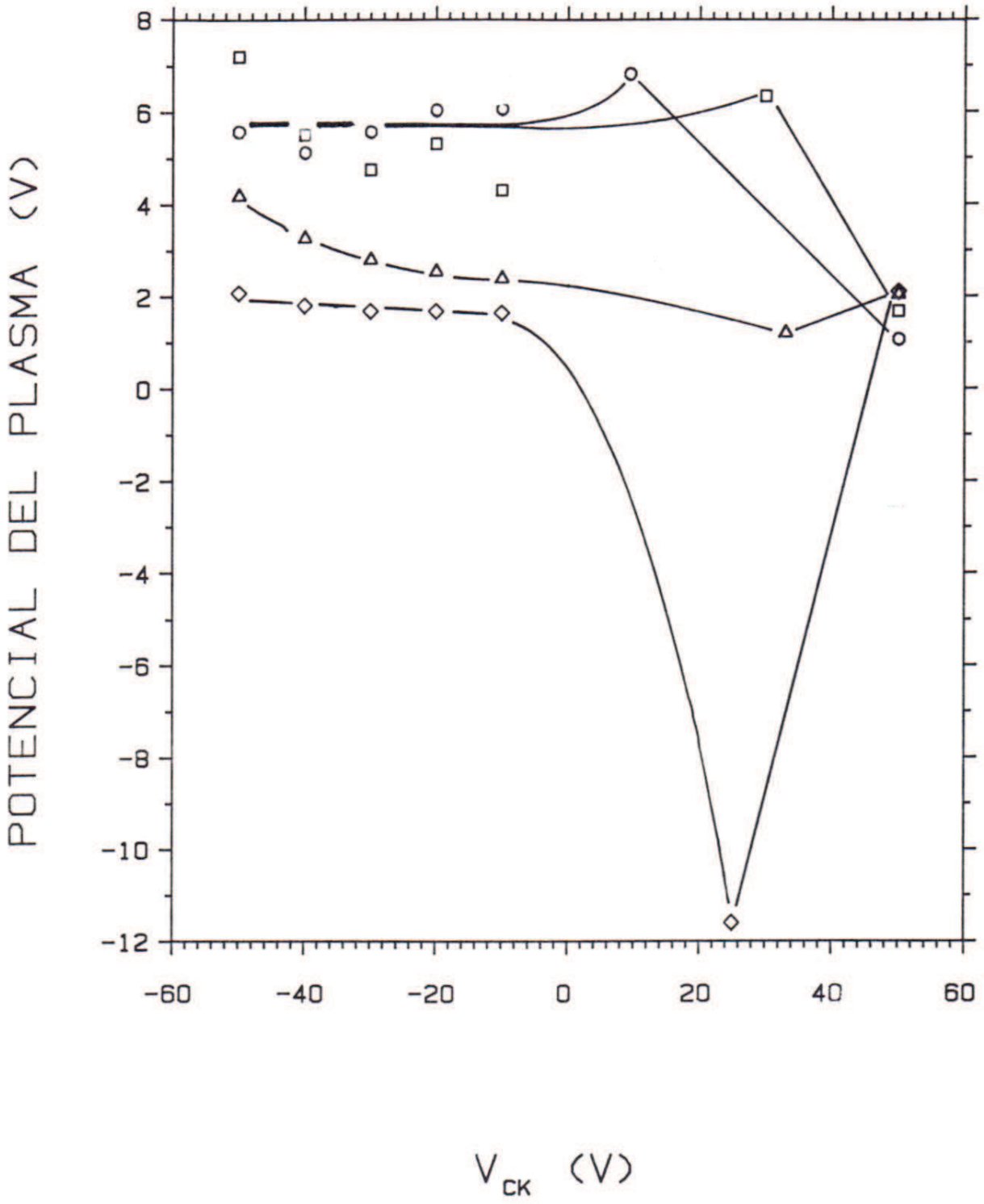


Figura 2.8 Potencial del plasma d'argó referit a l'ànode en funció del potencial de l'electrode de confinament per a $S_A/S_C=0.06$ i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 6 △ 12 ◇ 24

l'ànode petit, presenta una gran diferència de comportament depenent de la pressió a la qual es produeixi la descàrrega (figura 2.6). A 2 μbar el potencial de plasma s'apropa al potencial de l'ànode mentre que per a pressions superiors s'observa una forta variació del potencial de plasma que es situa a -25 V respecte a l'ànode. Tant en l'ànode gran com en l'ànode intermedi és de destacar que, quan l'electrode de confinament està aïllat, el potencial del plasma es fa més petit fins i tot que en el règim confinat (figures 2.7 i 2.8).

El potencial flotant referit a l'ànode en funció del potencial de l'electrode de confinament referit al càtode es presenta a les figures 2.9, 2.10 i 2.11 per a relacions d'àrees entre ànode i electrode de confinament de 0.015, 0.03 i 0.06 respectivament. S'observa que el potencial flotant és sensiblement més negatiu en el règim confinat que en el no confinat. Anàlogament al que passava amb el potencial de plasma, el cas d'electrode de confinament aïllat dóna lloc a potencials flotants encara més negatius que en el cas confinat, especialment per als ànodes més grans.

La densitat del plasma en funció del potencial de l'electrode de confinament referit al càtode es presenta a les figures 2.12, 2.13 i 2.14 per a relacions d'àrees entre ànode i electrode de confinament de 0.015, 0.03 i 0.06 respectivament. Les màximes densitats de plasma s'obtenen en règim confinat a alta pressió i amb l'ànode més gran. És important destacar que per als ànodes petits i en règim confinat la pressió no té tanta influència en la densitat de plasma com amb l'ànode gran. Per al cas en què l'electrode

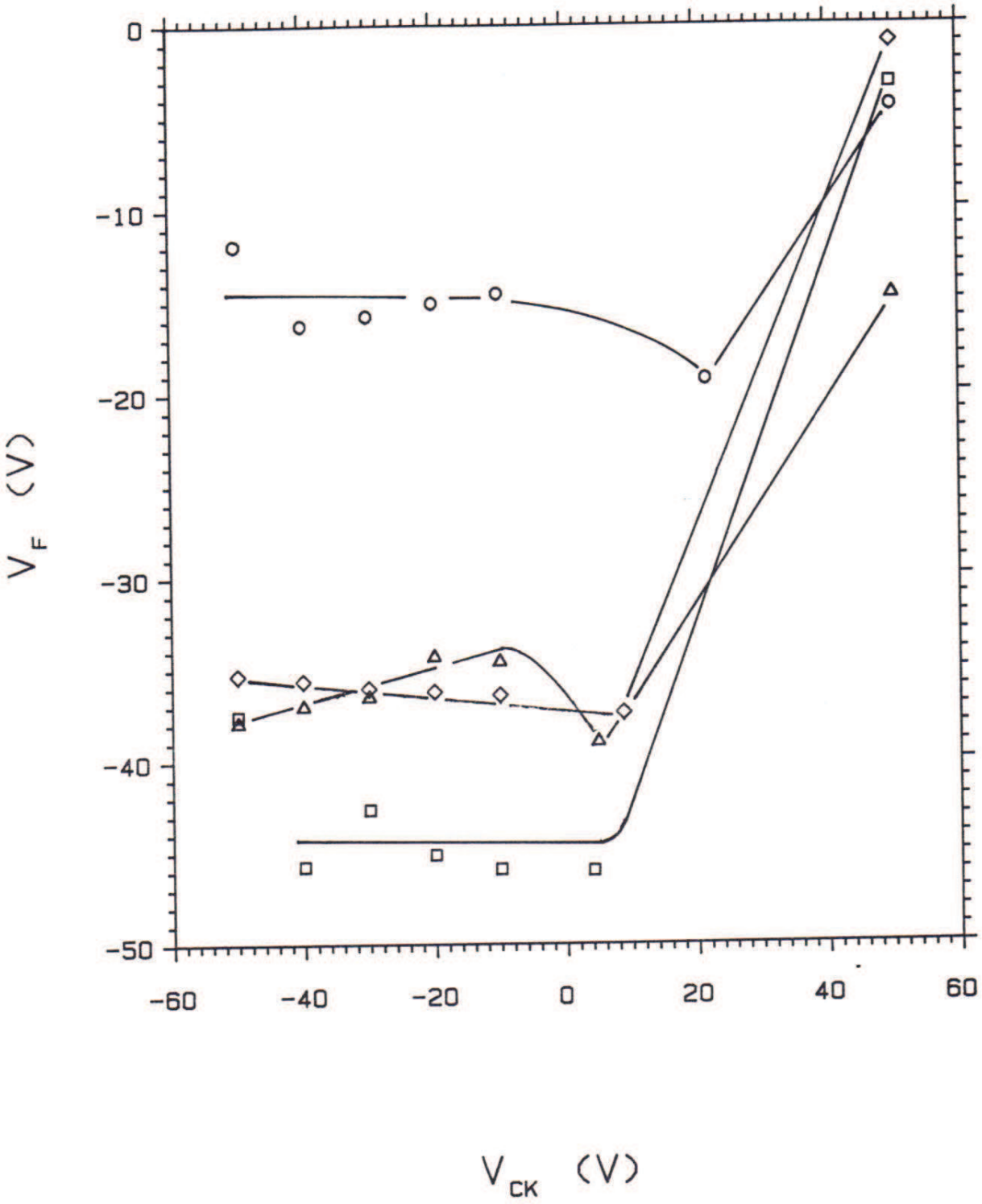


Figura 2.9 Potencial flotant del plasma d'argó referit a l'ànode en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.015 i diferents pressions en µbar:

○ 2 □ 6 △ 12 ◇ 24

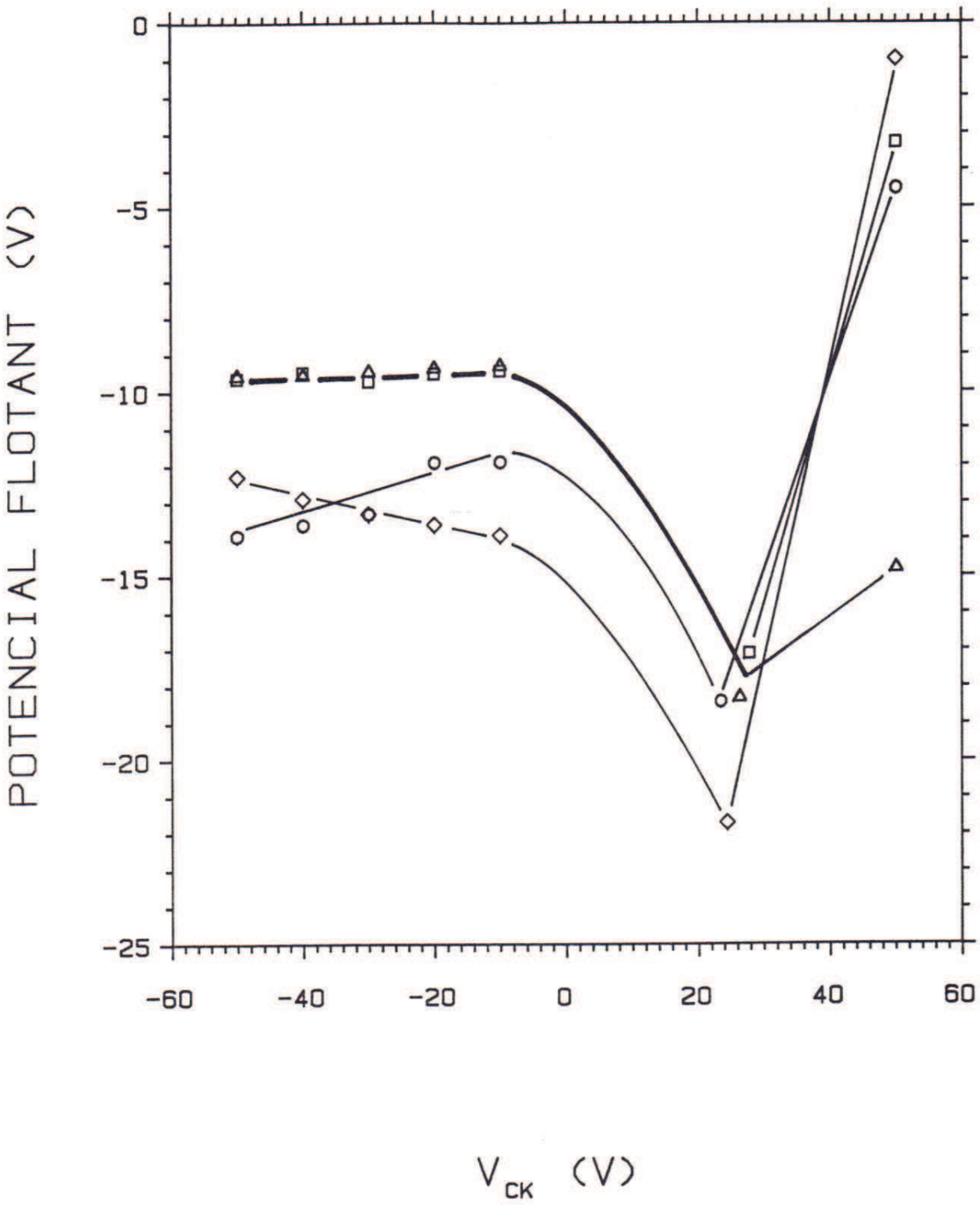


Figura 2.10 Potencial flotant del plasma d'argó referit a l'ànode en funció del potencial de l'electrode de confinament per a $S_A/S_C=0.03$ i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 6 △ 12 ◇ 24

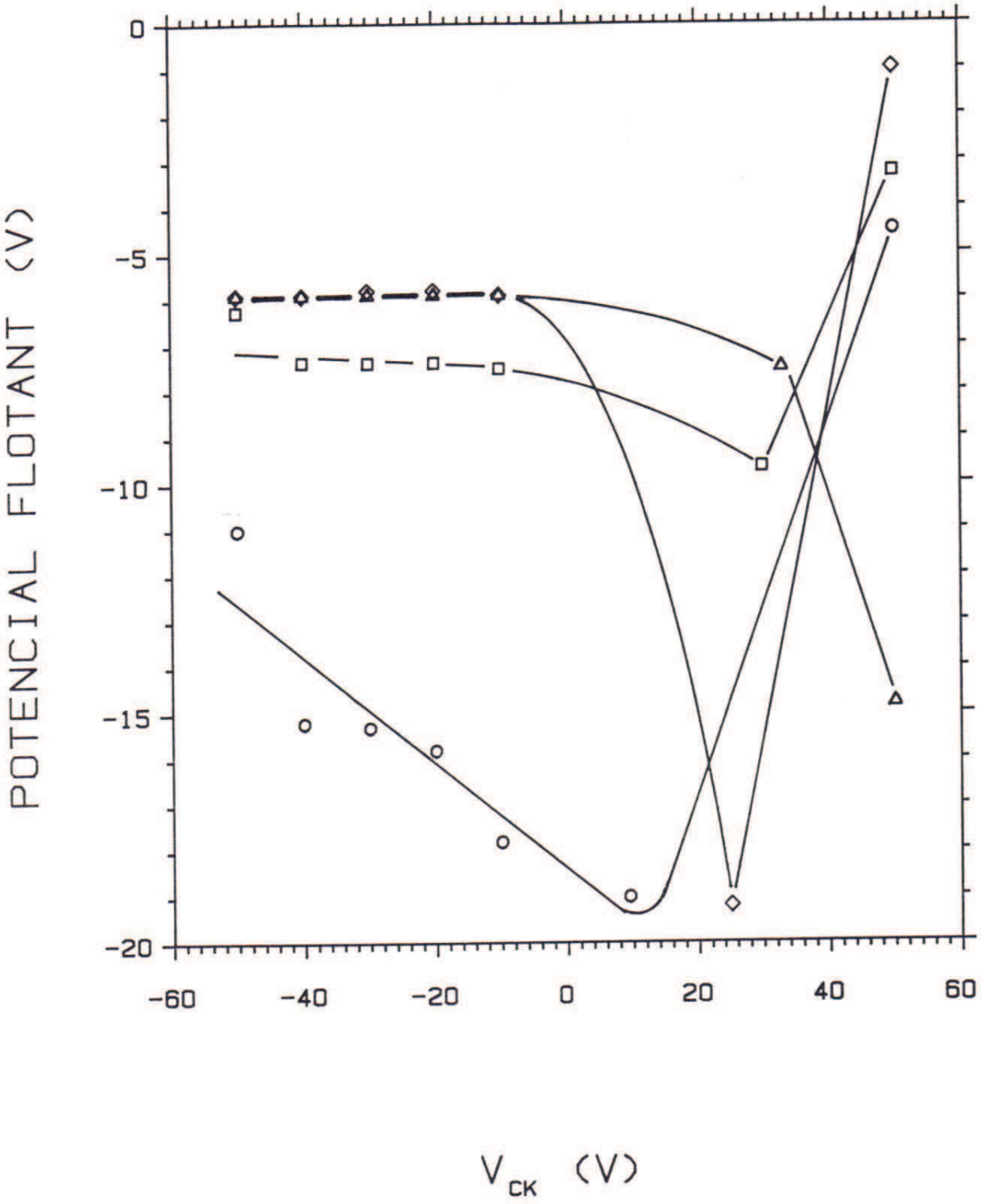


Figura 2.11 Potencial flotant del plasma d'argó referit a l'ànode en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.06 i diferents pressions en μbar:
○ 2 □ 6 △ 12 ◇ 2

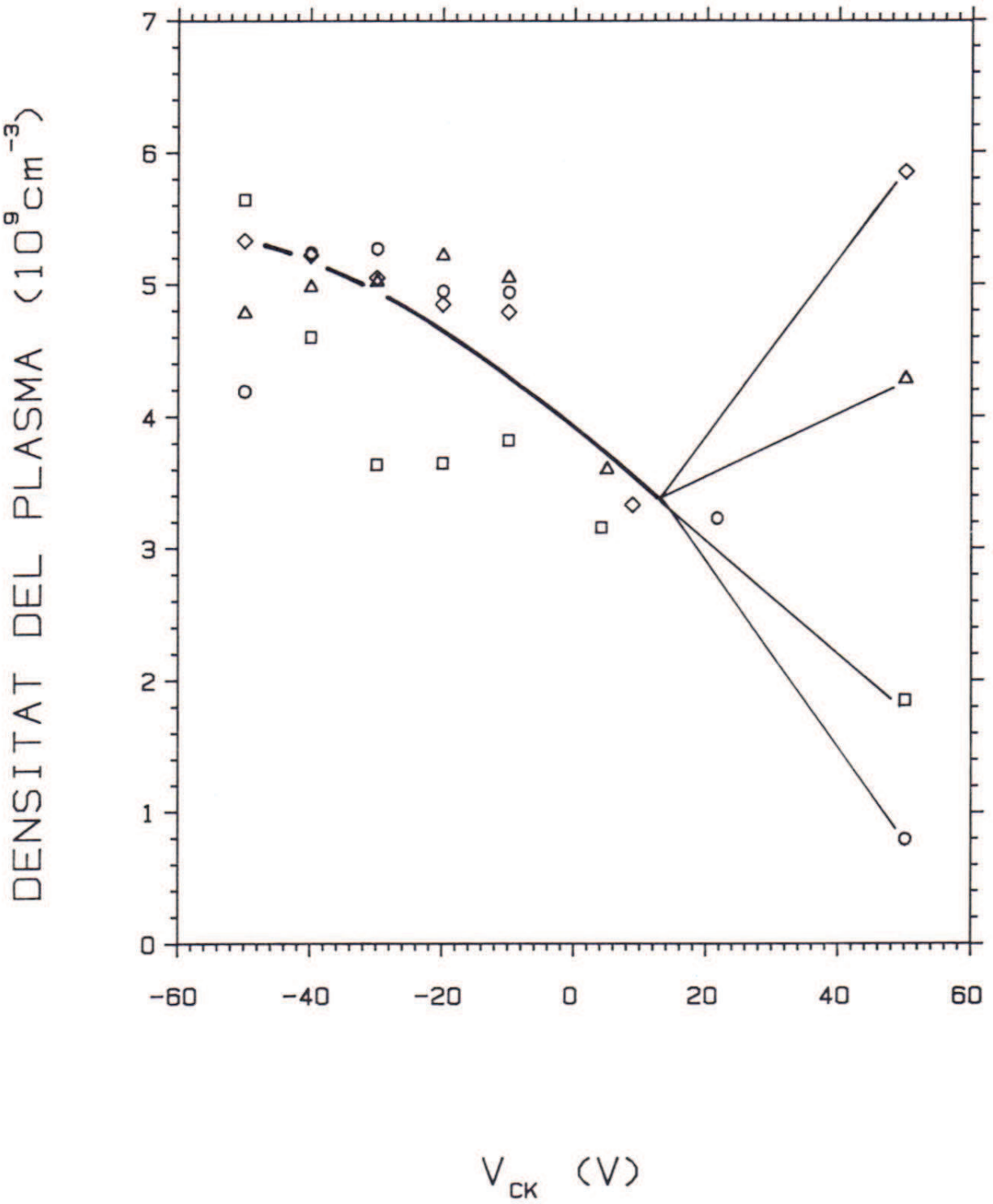


Figura 2.12 Densitat del plasma d'argó en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.015 i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 6 △ 12 ◇ 24

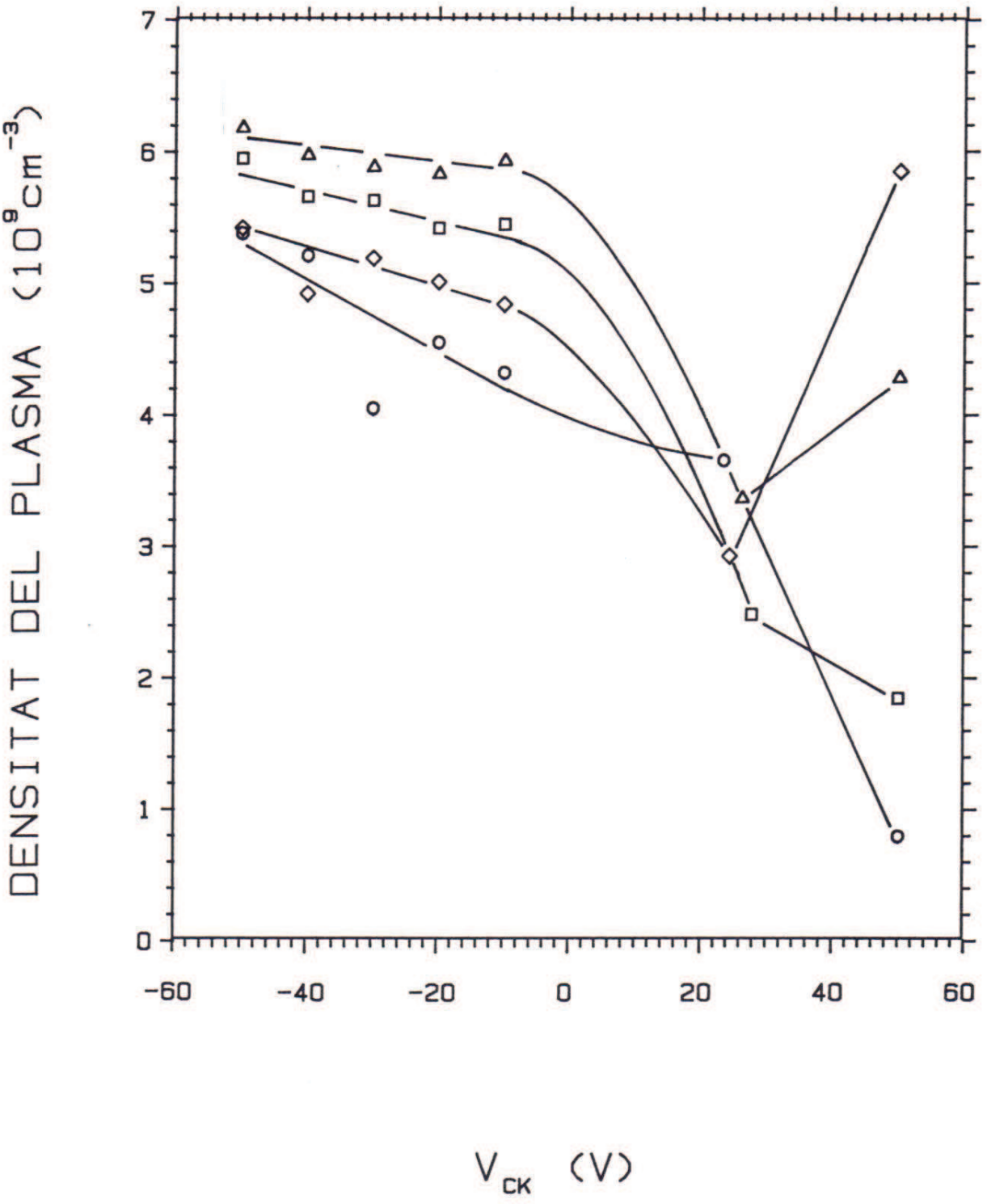


Figura 2.13 Densitat del plasma d'argó en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.03 i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 6 △ 12 ◇ 24

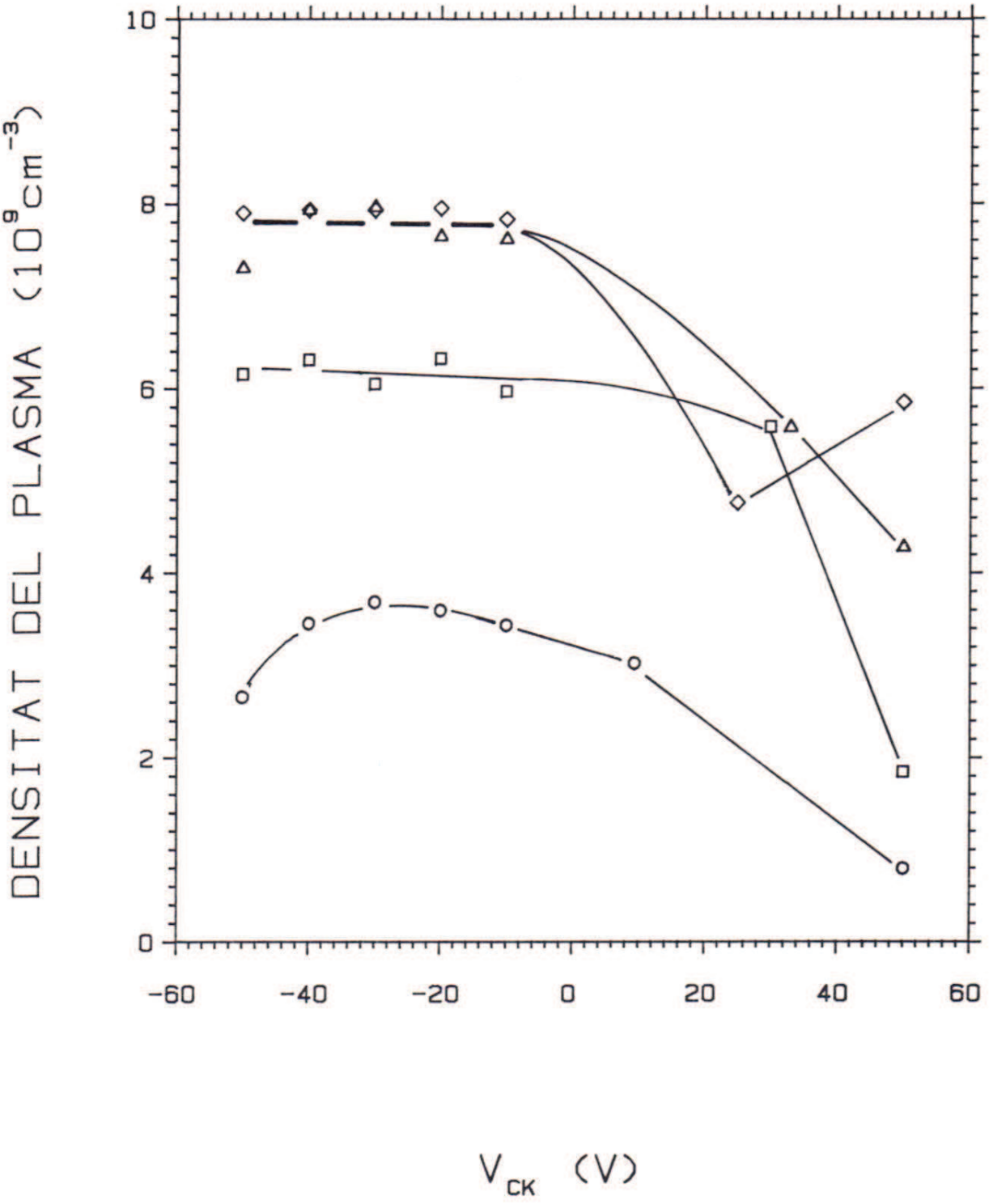


Figura 2.14 Densitat del plasma d'argó en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.06 i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 6 △ 12 ◇ 24

de confinament estigui flotant, la densitat del plasma és sempre inferior a la del cas confinat.

La temperatura electrònica en funció del potencial de l'electrode de confinament es presenta a les figures 2.15, 2.16 i 2.17 per a les relacions d'àrees entre ànode i electrode de confinament de 0.015, 0.03 i 0.06 respectivament. S'observa que per a l'ànode més petit el comportament de la temperatura electrònica és més irregular i que no presenta una gran variació amb la pressió. Per al règim confinat la temperatura és de l'ordre de 2 eV, per al règim no confinat de l'ordre de 0.8 eV, mentre que quan l'electrode de confinament està a potencial flotant la temperatura electrònica és de l'ordre de 2.5 eV. Per als ànodes de grandària intermèdia i gran, les mesures són més estables i tenen una dependència més forta amb la pressió. Aquesta dependència es més gran per a l'ànode de més àrea. És destacable que la temperatura electrònica més gran s'obté a baixa pressió, amb l'ànode gran i l'electrode de confinament a potencial flotant.

El corrent captat per l'electrode de confinament (Ic) en funció del potencial de confinament per al règim confinat es presenta a les figures 2.18, 2.19 i 2.20 per a les relacions entre àrea de càtode i d'electrode de confinament de 0.015, 0.03 i 0.06 respectivament. S'observa que el comportament de Ic és molt similar al de la densitat de plasma. Les diferències de Ic quan varia la pressió són més importants per a l'ànode gran (Figura 2.5).

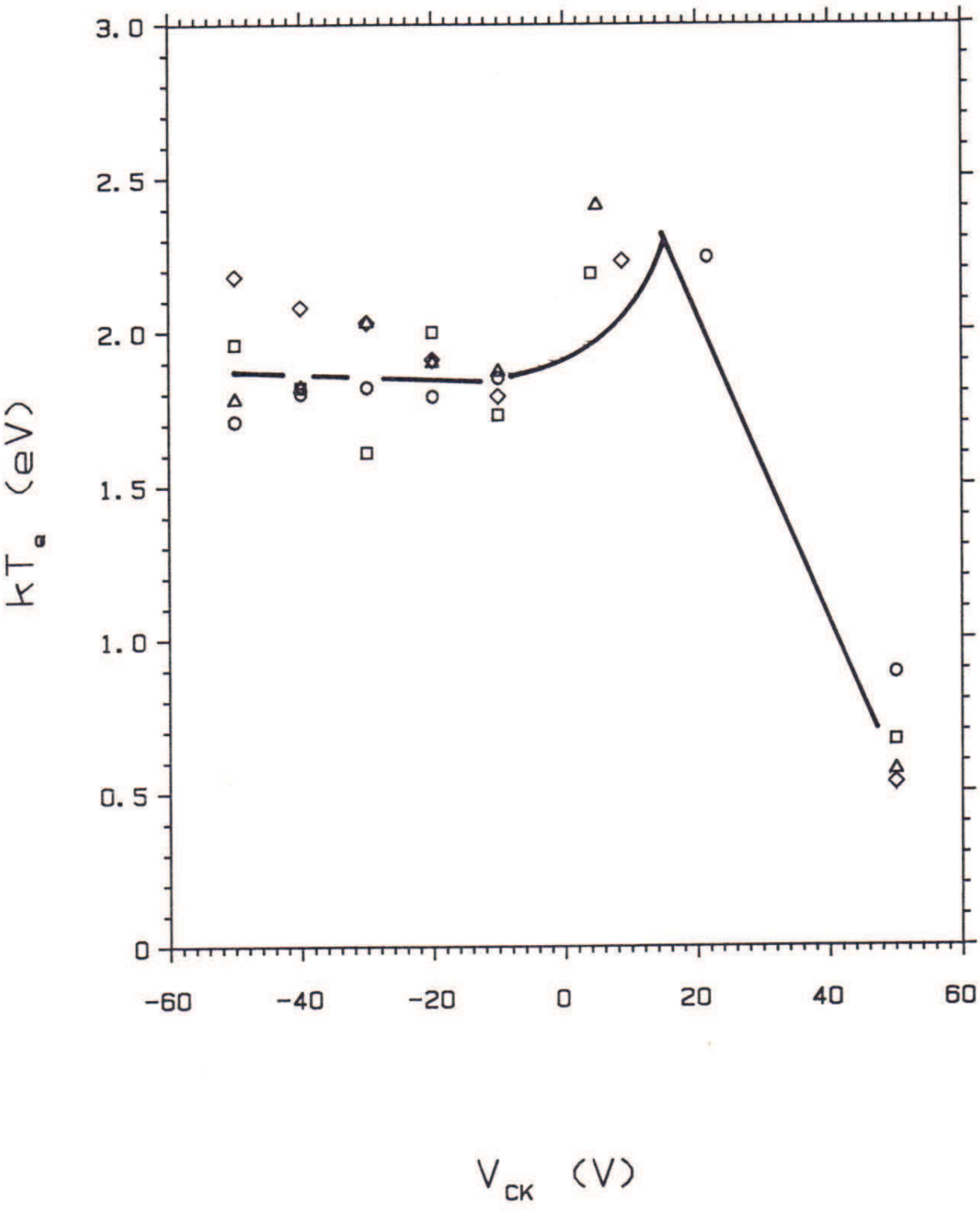


Figura 2.15 Temperatura electrònica del plasma d'argó en funció del potencial de l'electrode de confinament per a $S_A/Sc=0.015$ i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 6 △ 12 ◇ 24

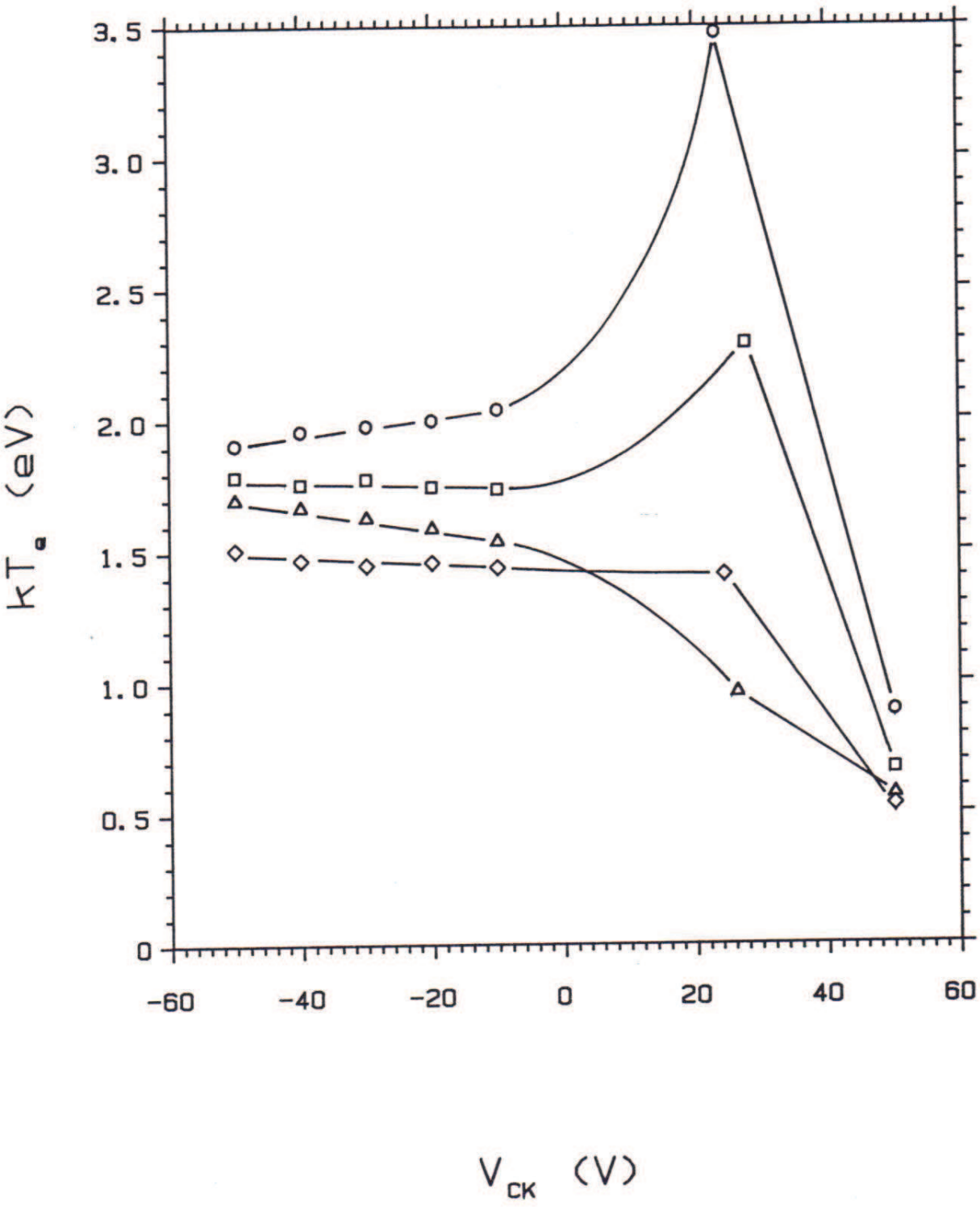


Figura 2.16 Temperatura electrònica del plasma d'argó en funció del potencial de l'electrode de confinament per a $S_A/Sc=0.03$ i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 6 △ 12 ◇ 24

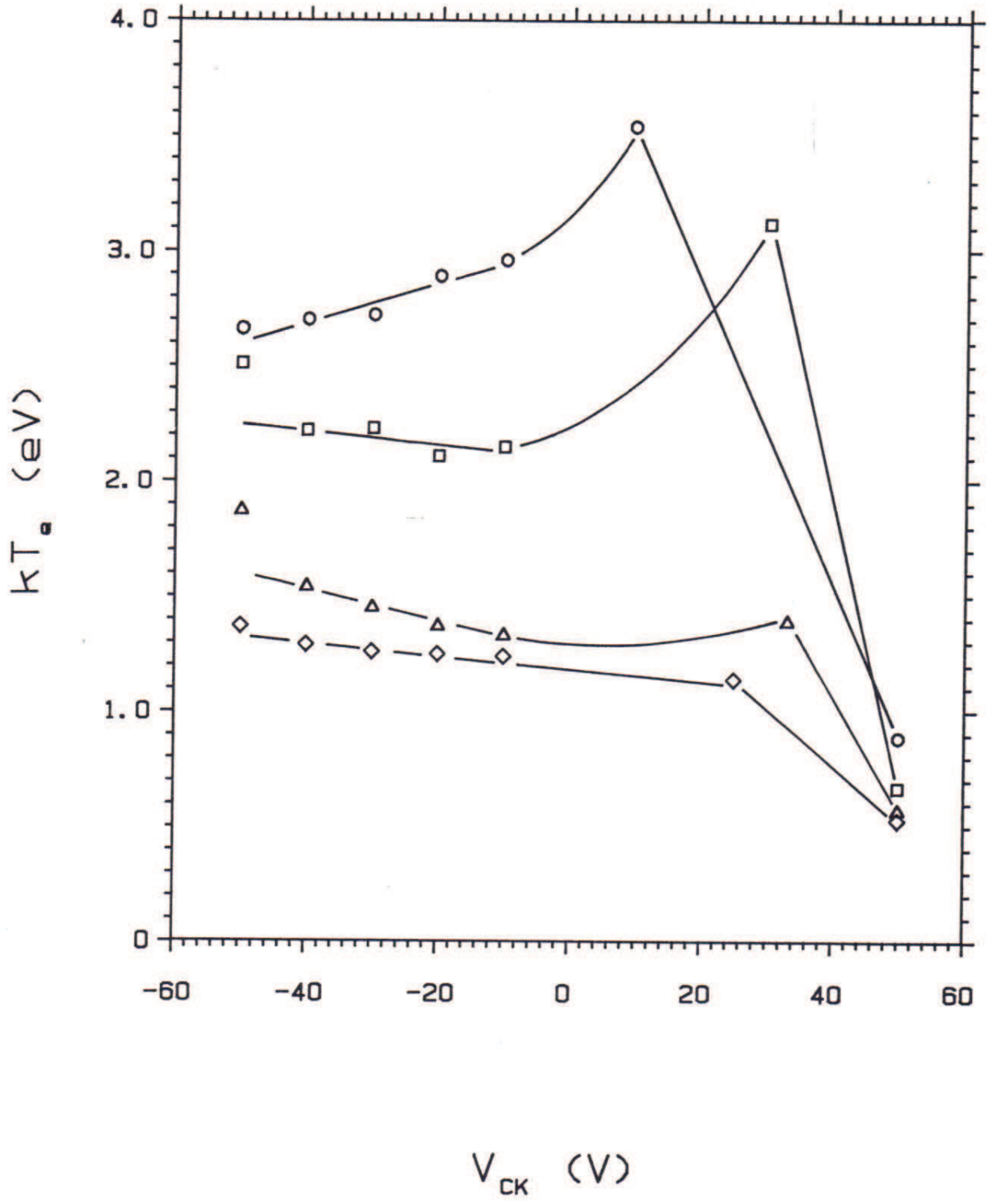


Figura 2.17 Temperatura electrònica del plasma d'argó en funció del potencial de l'electrode de confinament per a $S_A/Sc=0.06$ i diferents pressions en µbar:
O 2 □ 6 △ 12 ◇ 24

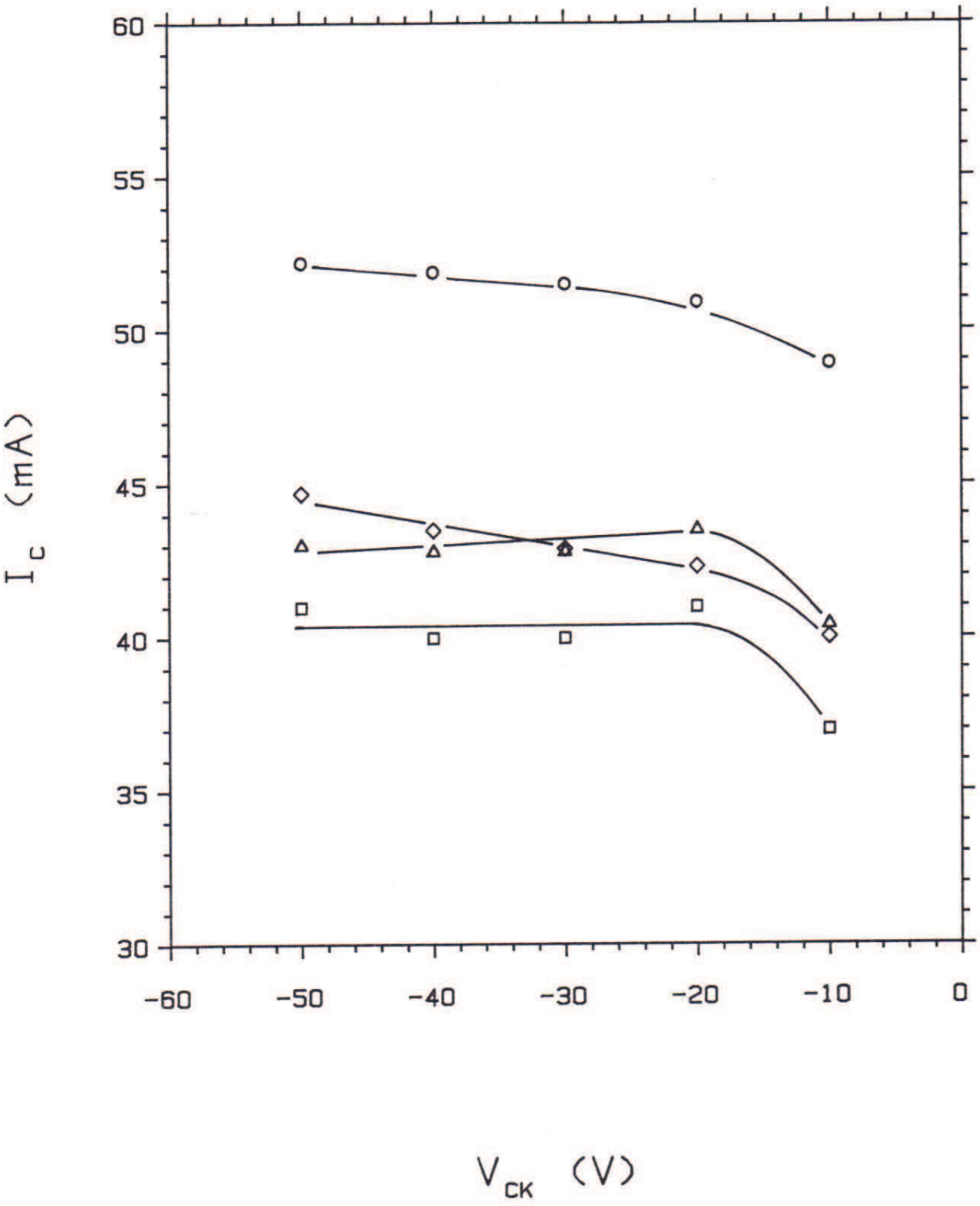


Figura 2.18 Intensitat de l'electrode de confinament per al plasma d'argó en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_c=0.015 i diferents pressions en µbar:
O 2 □ 6 △ 12 ◇ 24

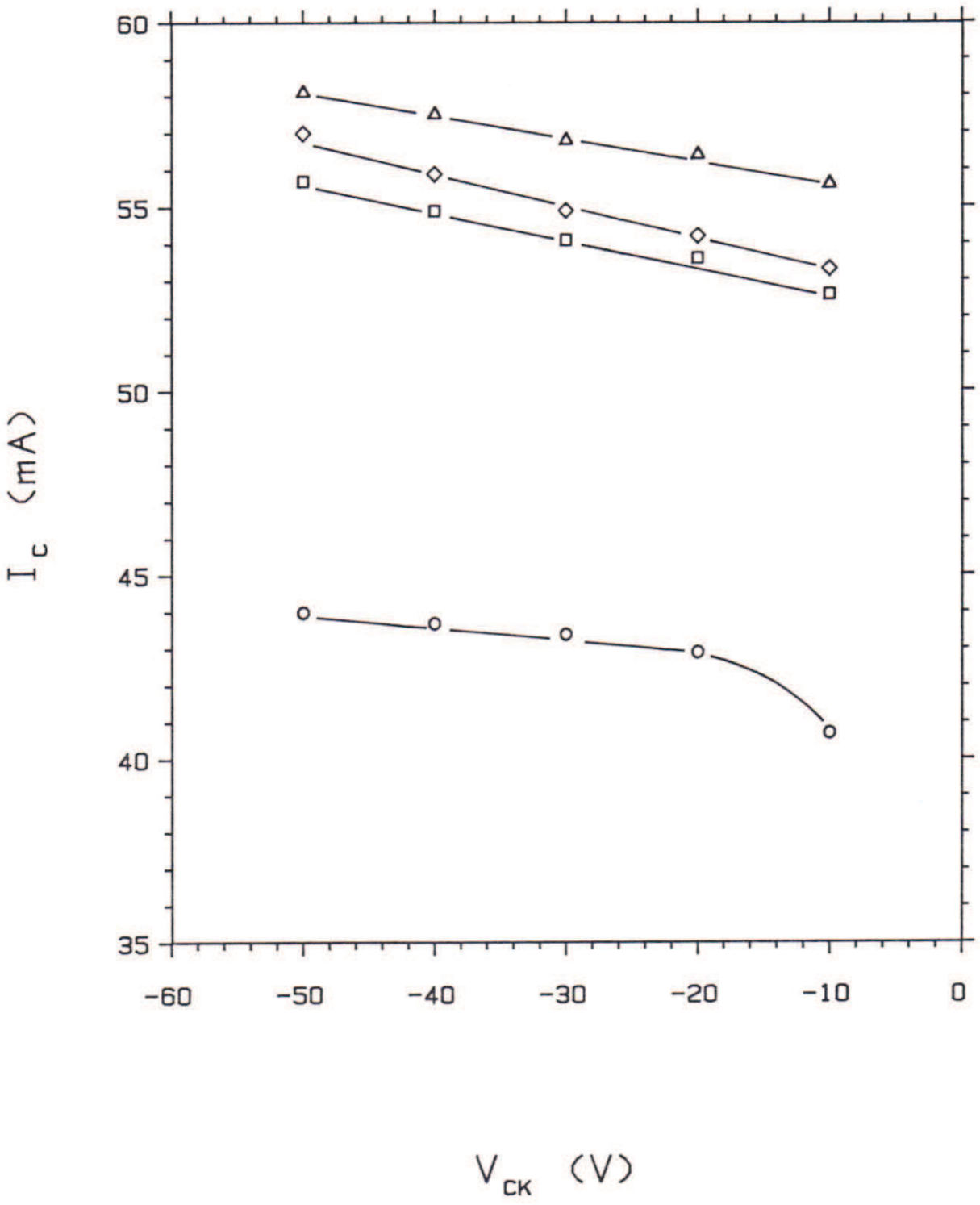


Figura 2.19 Intensitat de l'electrode de confinament per al plasma d'argó en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_c=0.03 i diferents pressions en µbar:
O 2 □6 △12 ◇24

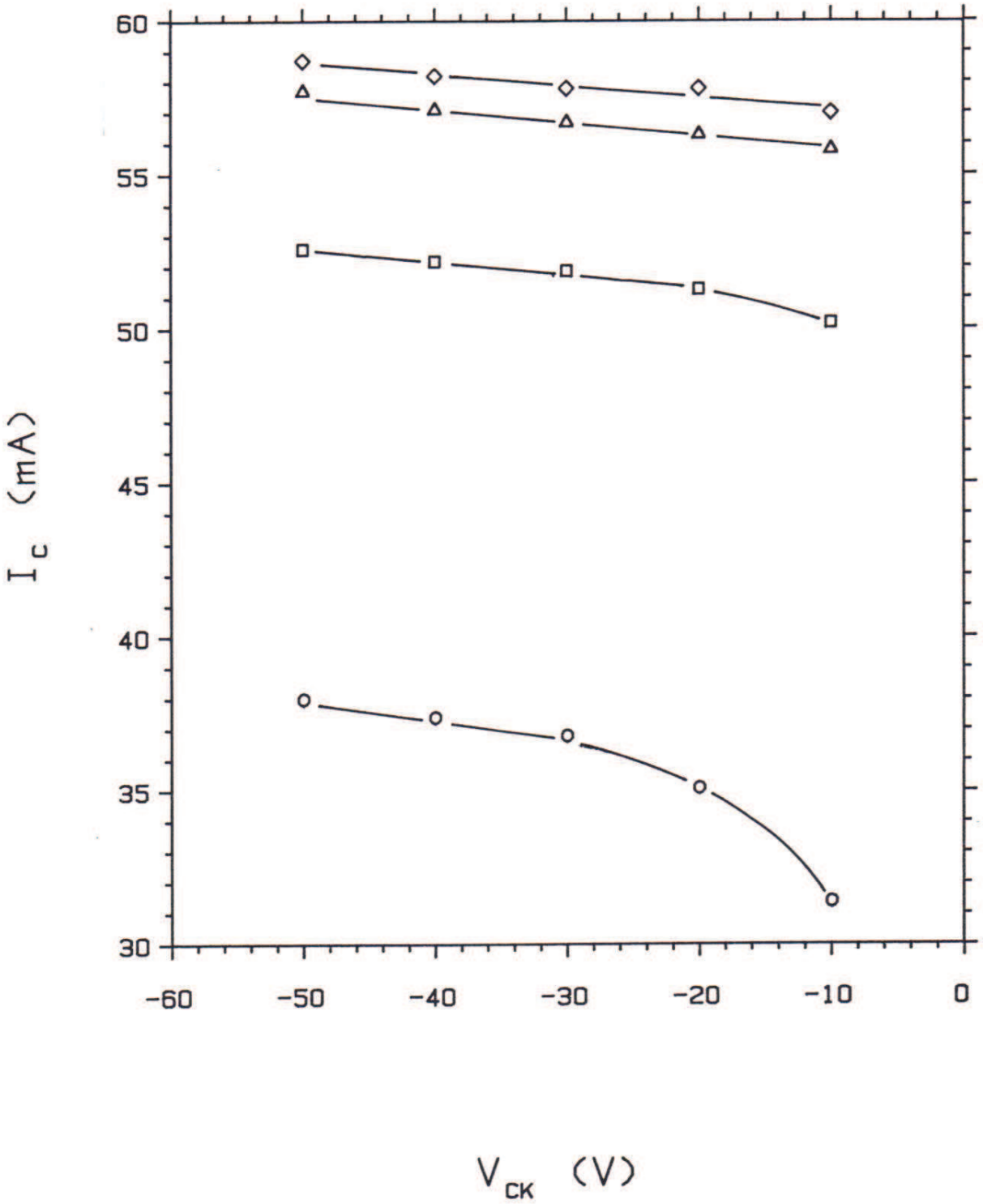


Figura 2.20 Intensitat de l'electrode de confinament per al plasma d'argó en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_c=0.06 i diferents pressions en µbar:
O 2 □ 6 △ 12 ◇24

2.4. Discussió dels resultats.

2.4.1 Introducció.

En aquest apartat es presenten les idees que s'utilitzaran per a explicar els resultats de les mesures dels paràmetres del plasma d'argó obtingut mitjançant una descàrrega en corrent continu i càtode calent.

El plasma es crea a conseqüència de la ionització que produeixen els electrons d'alta energia que surten del filament quan col.lisionen amb els àtoms neutres d'argó que hi ha en el recinte. Com a producte d'aquestes col.lisions apareixen unes poblacions d'electrons i d'ions amb densitats importants. De la solució de l'equació de Poisson, encara que amb fortes aproximacions, es dedueix l'existència de zones de càrrega d'espai tal com s'ha vist a §1.3.2, amb una amplada de l'ordre de la longitud de Debye (1.3), que per al nostre plasma és de l'ordre de 0.1 mm.

A distàncies d'algunes longituds de Debye dels electrodes el plasma és neutre. En ell la densitat d'electrons sumada a la dels ions negatius és igual a la dels ions positius i la càrrega neta total és nul.la. La zona amb camp elèctric important s'estableix a les proximitats dels electrodes i l'estat final del plasma serà conseqüència del balanç entre la ionització produïda pels electrons procedents del filament i la pèrdua d'espècies carregades que es neutralitzen quan entren en contacte amb la paret o quan es recombinen en el propi plasma. A les pressions a les quals treballem l'efecte més important és el de pèrdua a les parets.

Entre les espècies que formen part del plasma es produeixen col.lisions elàstiques i col.lisions inelàstiques. Les col.lisions elàstiques entre el electrons d'alta energia i els neutres produeixen neutres en estat excitat o ions, mentre que les col.lisions inelàstiques produeixen transferències d'energia que poden conduir a la termalització. La transferència d'energia en les col.lisions elàstiques ió-ió i electró-electró és important, mentre que és petita per al cas de col.lisions ió-electró degut a la gran diferència de masses que hi ha entre ells. Això impedeix que, amb els temps de residència de les espècies típiques de la major part de plasmes de laboratori de baixa energia, es pugui aconseguir la termalització entre els electrons i els ions. Aquesta situació dóna lloc a dos estats de quasi-equilibri que, en primera aproximació, tenen una distribució maxwel.liana de la densitat d'estats en funció de l'energia, amb temperatures T_i per als ions i T_e per als electrons. Degut a que els ions tenen un intercanvi d'energies important amb els neutres, i que aquests són molt més nombrosos ($N_i \approx 10^{10} cm^{-3}$, $N_e \approx 10^{13} cm^{-3}$), la temperatura dels ions és propera a la dels neutres. Aquesta coincideix amb la de la paret del reactor ($kT_s \approx 0.05$ eV) mentre que les temperatures electròniques mesurades són molt més elevades (kT_e des de 0.5 a 3 eV).

En realitat la hipòtesi de distribució maxwel.liana en la densitat d'electrons en funció de l'energia no es compleix exactament i, en el nostre cas, la desviació del comportament maxwel.lià en la densitat d'electrons en funció de l'energia és més important a altes energies degut als electrons d'alta energia (≈60 eV) provinents del filament.

2.4.2. Potencial del plasma.

En primer lloc explicarem, a la vista de les idees expresades a § 2.4.1, el comportament del potencial de plasma obtingut dels experiments amb diferents pressions i geometries. Cal destacar tres casos clarament diferenciats : el cas no confinat, el cas confinat i el cas amb l'electrode de confinament flotant. En el primer cas tenim dues superfícies en contacte amb el plasma, la superfície del càtode, molt petita, que té com a principal efecte la injecció d'electrons a l'interior del plasma, i tota la paret del reactor, polaritzada a 50 V respecte al càtode, la qual captarà tant el corrent d'ions que li arribin del plasma com el d'electrons. Com que els electrons tenen una massa molt més petita que els ions la seva mobilitat és molt més gran (≈ 250 vegades) i, si el potencial del plasma fos el mateix que el de l'ànode, el corrent d'electrons captat per l'ànode seria molt més gran que el d'ions sumat amb el d'electrons emesos pel filament. Per tant, el plasma s'ha de fer més positiu que l'ànode per tal de reduir el corrent d'electrons i augmentar el d'ions. Efectivament, a les figures 2.1, 2.6, 2.7 i 2.8 s'observa com el potencial del plasma és més gran que el de l'ànode per al règim no confinat.

En el règim confinat la situació canvia i són tres els potencials dels electrodes en contacte amb el plasma. En la major part dels casos el potencial del plasma es situa molt proper al potencial de l'ànode. En aquest règim els corrents més importants en els electrodes són :

- el corrent d'electrons emesos pel càtode (I_K)
- el corrent d'electrons captats per l'ànode (I_A)
- el corrent d'ions captat per l'electrode de confinament (I_c)

El corrent d'electrons emesos pel càtode s'ha fixat a 100 mA regulant la calefacció del filament, el corrent d'electrons captat per l'ànode és molt més important que el corrent d'ions degut a la diferència de mobilitats i el corrent d'ions captat per l'electrode de confinament és més important que el de electrons, degut a que el potencial del plasma és molt més positiu que el de l'electrode de confinament.

En aquestes condicions, tant el corrent d'electrons emesos pel filament com el corrent d'ions que arriben a l'electrode de confinament en règim de saturació depenen molt poc del potencial de plasma. L'únic corrent que presenta una dependència forta del potencial de plasma és el corrent d'electrons captat per l'ànode. El valor del potencial del plasma és el necessari per tal que I_A compleixi la condició:

$$I_A = -(I_K+I_c) \qquad (2.1)$$

Amb ànodes grans, el potencial del plasma pot fins i tot ésser positiu ja que les densitats de corrent necessàries perquè es compleixi 2.1 són petites i, pensant en l'ànode com una sonda planera, capta electrons en una zona de dependència exponencial del corrent amb la tensió.

Amb ànodes petits, les densitats de corrent necessàries perquè es compleixi 2.1 poden començar a ésser importants i

el corrent captat per l'ànode pot arribar a règim de saturació. En aquestes condicions, per aconseguir augments importants en la densitat de corrent són necessaris forts canvis en el potencial, encara més si es té en compte que una sonda planera presenta un corrent electrònic de saturació pràcticament constant en funció del potencial.

Quan s'arriba a aquesta situació, es produeix un gran salt en el potencial de plasma. Aquest comportament fa disminuir fortament l'energia dels electrons procedents del filament (que és de l'ordre de $e(V_P-V_F)$) i disminueix la ionització, la densitat del plasma i per tant Ic fins que es compleix (2.1). Aquest comportament es pot observar clarament a les gràfiques 2.1 i 2.2, i ha estat també observat en altres tipus de descàrregues, per exemple en les utilitzades com a fonts d'ions [30].

També està d'acord amb aquesta interpretació senzilla del comportament del potencial del plasma el fet que els augments de pressió, que produeixen un augment en la densitat del plasma, provoquin una disminució en el potencial del plasma, tal com es veu a la figura 2.1.

2.4.3 Potencial flotant

El potencial flotant és el potencial que adquireix un objecte aïllat situat a l'interior del plasma. La suma dels corrents que capta la superfície de l'objecte ha d'ésser zero i, donat que la mobilitat dels electrons és molt més gran que la dels ions, l'objecte adquireix un potencial negatiu respecte al plasma. En aquestes condicions, el corrent iònic captat està en règim de saturació i no depèn

sensiblement del potencial flotant, que es fixa amb la condició que el corrent electrònic sigui igual que el corrent iònic. El corrent electrònic, que en aquestes condicions prové dels electrons amb energia més gran que $e(V_P-V_F)$, donaria lloc a una dependència exponencial si es complís la distribució de Maxwell per als electrons, però això no passa en el nostre cas i V_F és menor del que correspondria si la distribució fos realment maxwel.liana. El valor de V_P-V_F dóna una estimació indirecta de l'abundància d'electrons d'alta energia i de la comparació de 2.1 i 2.2 es veu que V_P-V_F és més gran a pressions petites. Per tant, es dedueix que les pressions baixes afavoreixen la presència d'electrons d'alta energia.

Aquesta interpretació també és conseqüent amb el fet experimental que, en augmentar la pressió, el potencial del plasma disminueix mentre que el potencial flotant augmenta, tal com s'observa a les figures 2.1 i 2.2, especialment per a la relació de superfícies ànode-electrode de confinament de 0.06

2.4.4 Densitat del plasma

El valor de la densitat del plasma és el resultat d'un compromís entre l'efecte de la ionització i la pèrdua d'espècies carregades. La ionització és produïda principalment pels electrons d'alta energia procedents del filament, mentre que la pèrdua d'espècies carregades té lloc a les parets del reactor o en recombinacions en el propi plasma.

En el cas no confinat el potencial del plasma és sempre més negatiu que el de l'ànode (Figura 2.1), tal com s'ha explicat a § 2.4.2. Aquest valor del potencia del plasma produeix un cert tipus de confinament en el règim no confinat, però el corrent d'electrons captat per l'ànode és encara important, i està constituït per electrons d'alta energia procedents del filament, que encara no han perdut la seva energia produint ionitzacions.

El cilindre paret del reactor que feia d'ànode en el cas no confinat, constitueix en el cas confinat l'electrode de confinament. Aquest es polaritza negativament respecte al plasma i els electrons no tenen prou energia per arribar-hi. Per altra part, la pèrdua d'electrons d'alta energia a l'ànode és molt més petita que en el cas no confinat, donat que ara la superfície de l'ànode és molt més petita. Així, amb una grandària d'ànode adequada per tal que el seu potencial es situi una mica més positiu que el plasma, el corrent captat per l'ànode està format majoritàriament per electrons de baixa energia.

Així, en el plasma confinat la producció d'ionització per part dels electrons d'alta energía procedents del càtode és molt superior a la del cas no confinat [20]. Aquest efecte es pot interpretar com a conseqüència de la reflexió dels electrons d'alta energia procedents del filament sobre l'electrode de confinament (Figures 2.12, 2.13 i 2.14).

L'efecte del confinament anteriorment explicat és més important a baixa pressió, ja que llavors el recorregut lliure mitjà dels electrons per processos d'ionització és més llarg i molts electrons arriben per primer cop a la paret del reactor sense haver produït cap ionització. En

aquestes condicions, en règim no confinat, es perden la major part dels electrons d'alta energia abans de produir ionitzacions. A pressions altes, els electrons han produït un nombre d'ionitzacions important abans d'arribar a la paret, l'efecte de l'increment de la ionització no és important i ho poden ésser altres efectes. Així, a altes pressions la densitat del plasma per al règim confinat relativa a la del no confinat és menys important que a baixes pressions, tal com es pot veure a la figura 2.3.

Per a ànodes petits i a baixa pressió s'aconsegueixen densitats de plasma més elevades degut a que el camí més important per a la pèrdua dels electrons d'alta energia procedents del càtode és la col.lisió amb l'ànode, ja que si l'àrea d'aquest és petita el recorregut dels electrons dins del reactor és gran i ho és també la probabilitat d'ionització. L'increment de la densitat del plasma quan disminueix la grandària de l'ànode es produeix sempre que el potencial del plasma es mantingui a un valor pròxim al de l'ànode. Tal com s'ha comentat a § 2.4.2., si l'ànode és massa petit el potencial del plasma és notablement més negatiu que el de l'ànode i l'energia del electrons que produeixen la ionització ($e(V_P-V_F)$ és menor, produint densitats de plasma menors. Aquest comportament de la densitat de plasma s'ha observat per a l'ànode més petit a pressions superiors a 2 µbar tal com es pot veure a la figura 2.3. Els increments de la densitat del plasma aconseguits amb el confinament electrostàtic són comparables als obtinguts amb confinament multipolar magnètic [31,32].

2.4.5 Temperatura electrònica

Si suposem que els electrons del plasma tenen una distribució maxwel.liana d'energies, podem descriure el seu estat de quasi-equilibri mitjançant una temperatura electrònica (T_e). En realitat ja s'ha comentat a §2.4.1 que la distribució no és exactament maxwel.liana i que la discrepància respecte a aquesta és més important a altes energies.

Encara que amb els mitjans utilitzats seria possible obtenir les densitats d'estats en funció de l'energia per a cadascuna de les mesures realitzades amb la sonda de Langmuir, la interpretació d'un estudi exhaustiu per a més de mil condicions de descàrrega diferents es faria difícil. Els valors de kT_e es poden interpretar com l'energia mitjana de la població electrònica tenint en compte que la distribució maxwel.liana amb aquesta temperatura no descriu gens bé la població d'electrons d'alta energia.

La interpretació del comportament de la temperatura electrònica quan varien la pressió i les condicions de confinament es fa molt difícil. Es pot considerar que la temperatura electrònica resultant és un compromís entre l'energia tramesa als electrons, que prové majorment dels electrons procedents del filament, i pèrdues d'energia degudes tant a les col.lisions inelàstiques amb els neutres com a la pèrdua dels electrons d'alta energia a les parets. En aquestes condicions es fa molt difícil, encara que sigui de forma qualitativa, donar una interpretació del comportament de la temperatura electrònica.

El que si es pot fer és comentar el seu comportament a la vista dels resultats obtinguts. En la discussió és important tenir en compte quin dels processos col.lisionals té més influència en la temperatura electrònica. A partir de les fòrmules aproximades donades per Pointu [33] s'ha calculat la freqüència de col.lisió elàstica entre electrons i neutres (w_{en}), la qual és de l'ordre de $5x10^6$ a 2 µbar i de $5x10^7$ a 24 µbar, amb poques diferències entre el règim confinat i el no confinat. El càlcul de la freqüència de col.lisió entre electrons (w_{ee}) dóna $5x10^4$ a 2 µbar i $5x10^5$ a 24 µbar. En tots els casos es compleix :

$$w_{en} \gg w_{ee} \qquad (2.2)$$

En aquestes condicions, l'energia mitjana de la distribució electrònica, i per tant la temperatura electrònica, està controlada per les col.lisions electró-àtom neutre, mentre que la termalització es produeix degut a les col.lisions electró-electró.

El primer que cal destacar és la disminució de la temperatura electrònica quan augmenta la pressió (figura 2.4). A pressions creixents, el recorregut lliure mitjà per a xocs inelàstics dels electrons d'alta energia és menor, les transferències d'energia a altres electrons no tindran tant temps per a produir-se i això pot explicar una disminució de la temperatura electrònica. Cal fer esment que la disminució de la temperatura electrònica quan augmenta la pressió coincideix amb un augment de la densitat del plasma.

En l'estudi de la temperatura electrònica en funció del potencial de l'electrode de confinament per a l'ànode petit

(figura 2.15), es pot observar com la temperatura electrònica depèn molt poc de la pressió i que les fluctuacions en les temperatures electròniques mesurades són més grans que per als ànodes més grans (figura 2.16 i 2.17). En aquest cas no es pot aplicar el raonament anterior ja que l'energia dels electrons procedents del càtode varia quan varia la pressió degut als forts canvis del potencial del plasma, ja comentatats a l'apartat § 2.4.2.

A totes les gràfiques dels paràmetres del plasma en funció del potencial de l'electrode de confinament, existeix un únic valor del potencial entre V_{CK}= 0 V i V_{CK}= 50 V que correspon a l'electrode de confinament flotant. En aquest cas s'observa que la temperatura electrònica és màxima, més elevada que en el cas confinat i que en el no confinat. L'explicació d'aquest fet és difícil degut a la variació del potencial del plasma.

Per al règim no confinat, la temperatura electrònica i la densitat del plasma són més petites que per al règim confinat. Aquest comportament es pot atribuir a l'augment del recorregut lliure dels electrons procedents del càtode, que produeix un creixement simultani de la ionització i de la transferència d'energia entre electrons més energètic i menys energètics.

Finalment, per a un plasma de radiofreqüència s'han reportat valors de la temperatura electrònica de l'ordre de 2.5 eV [34], que són lleugerament superiors a les temperatures obtingudes en el nostre estudi. En aquestes condicions el valor de la densitat del plasma reportat és de 3.6×10^{8} cm^{-3}, inferior en un factor deu als valors típics obtinguts en el nostre estudi. D'aquí es desprèn que en la

descàrrega amb càtode calent i confinament electrostàtic s'assoleixen densitats del plasma d'argó més elevades i temperatures electròniques més petites que les obtingudes en una descàrrega de radiofreqüència.

2.4.6 Intensitat de corrent captat per l'electrode de confinament

En el règim confinat, l'electrode de confinament es polaritza molt negatiu respecte al plasma. Això fa que els electrons no tinguin prou energia per arribar-hi i que els ions hi arribin en règim de corrent de saturació al seu ritme de difusió. En aquestes condicions, el corrent captat per l'electrode de confinament (I_c) és proporcional a la densitat del plasma si suposem la temperatura iònica constant. Així, el comportament de I_c quan canvia la pressió és similar al de la densitat del plasma (figura 2.5).

Existeix però, un altre component en el corrent captat per l'electrode de confinament que cal considerar, és el corrent d'electrons emesos per l'electrode a causa del bombardeig iònic que pateix. Això explica que, a potencials d'electrode de confinament més negatius, s'incrementi una mica més ràpidament el corrent de l'electrode de confinament que la densitat del plasma (figures 2.18, 2.19, 2.20).

2.5 Aplicacions del plasma d'argó amb càtode calent i confinament electrostàtic.

L'estudi del plasma d'argó, tal com s'ha explicat a la introducció, ha servit per a assajar el comportament del

reactor i de les sondes elèctriques abans d'entrar en l'estudi del plasma de silà que es presentarà en el capítol següent.

El plasma produït per una descàrrega amb càtode calent conté un nombre important d'electrons d'alta energia procedents del càtode, com a conseqüència es pot encendre a pressions més baixes que els plasmes produïts per descàrregues en corrent continu i alta tensió (HVDC-GD). Per altre part, el confinament electrostàtic permet obtenir densitats del plasma elevades a pressions baixes (≈2 μbar), i en tot cas comparables amb les obtingudes amb les descàrregues HVDC-GD a pressions molt superiors.

El poder treballar a pressions més baixes que les emprades en els sistemes de polvorització en corrent continu convencionals presenta un gran interès. En efecte, les baixes pressions afavoreixen el bombardeig iònic ja que les pèrdues d'energia dels ions en la beina de Debye, on es troben accelerats, són poc importants. Com a conseqüència, aquest tipus de descàrrega és adequat per a la polvorització catòdica de materials conductors.

TAULA 2.1 Paràmetres del plasma d'argó mesurats amb la sonda de Langmuir per a diferents pressions i relacions d'àrea ànode-electrode de confinament, en règim confinat i no confinat.
(V_{AK}= 50 V, I_K= 100 mA, Ts= 300°C)

P (μbar)	S_A/S_c	V_{CK} (V)	N_e ($10^9 cm^{-3}$)	T_e (eV)	V_P (V)	V_F (V)	Ic (mA)
2	0.015	-30	5.27	1.82	-0.88	-15.8	51.5
6	0.015	-30	3.64	1.61	-24.8	-37.1	40.0
12	0.015	-30	5.02	2.03	-26.1	-36.5	42.8
24	0.015	-30	5.05	2.03	-26.1	-36.0	42.9
2	0.03	-30	5.04	1.98	0.26	-13.3	43.4
6	0.03	-30	5.60	1.78	0.44	-9.5	54.1
12	0.03	-30	5.88	1.63	-0.53	-9.5	56.8
24	0.03	-30	5.18	1.45	-5.12	-13.3	54.9
2	0.06	-30	3.69	2.72	5.56	-15.3	36.8
6	0.06	-30	6.32	2.23	4.74	-7.4	51.9
12	0.06	-30	7.96	1.45	2.79	-5.9	56.7
24	0.06	-30	7.93	1.26	1.67	-5.8	57.8
2	0.03	50	0.80	0.89	2.0	-5.4	
6	0.03	50	1.85	0.67	1.7	-2.9	
12	0.03	50	4.28	0.57	1.6	-1.2	
24	0.03	50	5.85	0.53	1.6	-0.7	

Taula 2.2 Paràmetres del plasma d'argó mesurats amb la sonda de Langmuir per a diferents potencials de confinament i diferents pressions. (V_{AK}= 50 V, I_K= 100 mA, Ts= 300°C, S_A/S_C= 0.015)

V_{CK} (V)	P (μbar)	N_e ($10^9 cm^{-3}$)	T_e (eV)	V_P (V)	V_F (V)	Ic (mA)
-50	2	4.19	1.71	0.40	-11.9	52.2
-40	2	5.24	1.80	-0.87	-16.3	51.9
-30	2	5.27	1.82	-0.88	-15.8	51.5
-20	2	4.95	1.79	-1.13	-15.1	50.9
-10	2	4.94	1.85	-1.08	-14.6	48.9
21.6	2	3.23	2.24	-2.72	-19.3	0
50	2	0.80	0.89	2.0	-5.4	
-50	6	5.64	1.96	-25.9	-37.5	41.0
-40	6	4.60	1.82	-26.3	-45.7	40.0
-30	6	3.64	1.61	-24.8	-42.6	40.0
-20	6	3.65	2.00	-24.5	-45.1	41.0
-10	6	3.82	1.73	-23.5	-45.9	37.0
4.1	6	3.16	2.19	-23.9	-46.0	0
50	6	1.85	0.67	1.7	-2.9	
-50	12	4.78	1.78	-27.2	-37.9	43.0
-40	12	4.98	1.82	-26.6	-37.0	42.8
-30	12	5.02	2.03	-26.1	-36.5	42.8
-20	12	5.22	1.90	-23.8	-34.3	43.5
-10	12	5.05	1.87	-24.9	-34.6	40.4
4.9	12	3.60	2.41	-27.9	-39.0	0
50	12	4.28	0.57	1.6	-1.2	
-50	24	5.33	2.18	-25.2	-35.3	44.7
-40	24	5.22	2.08	-25.2	-35.6	43.5
-30	24	5.05	2.03	-26.1	-36.0	42.9
-20	24	4.85	1.91	-26.3	-36.2	42.3
-10	24	4.79	1.79	-26.5	-36.4	40.0
8.8	24	3.33	2.23	-27.9	-37.4	0
50	24	5.85	0.53	1.6	-0.7	

Taula 2.3 Paràmetres del plasma d'argó mesurats amb la sonda de Langmuir per a diferents potencials de confinament i diferents pressions. (V_{AK}= 50 V, I_K = 100 mA, Ts= 300°C, S_A/S_C= 0.03)

V_{CK} (V)	P (μbar)	N_e ($10^9 cm^{-3}$)	T_e (eV)	V_P (V)	V_F (V)	Ic (mA)
-50	2	5.38	1.91	0.32	-13.9	21.6
-40	2	5.21	1.96	0.22	-13.6	43.7
-30	2	4.05	1.98	0.26	-13.3	43.4
-20	2	4.55	2.00	0.60	-11.9	42.9
-10	2	4.32	2.04	0.66	-11.9	40.7
23.4	2	3.66	3.47	1.44	-18.4	0
50	2	0.80	0.89	2.0	-5.4	
-50	6	5.95	1.79	1.12	-9.64	55.7
-40	6	5.66	1.76	0.52	-9.47	54.9
-30	6	5.63	1.78	0.44	-9.71	54.1
-20	6	5.42	1.75	0.48	-9.49	53.6
-10	6	5.45	1.74	0.45	-9.43	52.6
27.8	6	2.49	2.29	-5.33	-17.1	0
50	6	1.85	0.67	1.7	-2.9	
-50	12	6.18	1.70	-0.23	-9.58	58.1
-40	12	5.97	1.67	-0.44	-9.56	57.5
-30	12	5.88	1.63	-0.54	-9.45	56.8
-20	12	5.83	1.59	-0.42	-9.35	56.4
-10	12	5.93	1.54	-0.64	-9.30	55.6
26.3	12	3.37	0.96	-9.75	-18.3	0
50	12	4.28	0.57	1.6	-1.2	
-50	24	5.42	1.51	-4.13	-12.3	57.0
-40	24	4.92	1.47	-4.92	-12.9	55.9
-30	24	5.19	1.45	-5.12	-13.3	54.9
-20	24	5.01	1.46	-5.72	-13.6	54.2
-10	24	4.84	1.44	-6.16	-13.9	53.3
24.4	24	2.93	1.41	-14.0	-21.7	0
50	24	5.85	0.53	1.6	-0.7	

Taula 2.4 Paràmetres del plasma d'argó mesurats amb la sonda de Langmuir per a diferents potencials de confinament i diferents pressions. (V_{AK}= 50 V, I_K = 100 mA, Ts= 300°C, S_A/S_C= 0.06)

V_{CK} (V)	P (μbar)	N_e ($10^9 cm^{-3}$)	T_e (eV)	V_P (V)	V_F (V)	I_C (mA)
-50	2	2.66	2.66	5.57	-11.0	38.0
-40	2	3.46	2.70	5.11	-15.2	37.4
-30	2	3.69	2.72	5.56	-15.3	36.8
-20	2	3.60	2.89	6.03	-15.8	35.1
-10	2	3.44	2.96	6.06	-17.8	31.4
9.4	2	3.03	3.54	6.82	-19.0	0
50	2	0.80	0.89	2.0	-5.4	
-50	6	6.16	2.51	7.20	-6.25	52.6
-40	6	6.31	2.22	5.5	-7.35	52.2
-30	6	6.05	2.23	4.74	-7.37	51.9
-20	6	6.32	2.11	5.31	-7.37	51.3
-10	6	5.97	2.15	4.30	-7.50	50.2
30	6	5.59	3.12	6.33	-9.64	0
50	6	1.85	0.67	1.7	-2.9	
-50	12	7.30	1.87	4.17	-5.9	57.7
-40	12	7.93	1.54	3.25	-5.9	57.1
-30	12	7.96	1.45	2.79	-5.9	56.7
-20	12	7.64	1.37	2.54	-5.9	56.3
-10	12	7.61	1.33	2.39	-5.9	55.8
33	12	5.58	1.39	1.20	-7.5	0
50	12	4.28	0.57	1.6	-1.2	
-50	24	7.90	1.37	2.06	-5.9	58.7
-40	24	7.93	1.29	1.79	-5.9	58.2
-30	24	7.93	1.26	1.68	-5.8	57.8
-20	24	7.95	1.25	1.68	-5.8	57.8
-10	24	7.83	1.24	1.64	-5.9	57.0
25	24	4.77	1.14	-11.6	-19.2	0
50	24	5.85	0.53	1.6	-0.7	

Capítol 3.

PLASMA DE SILÀ AMB CONFINAMENT ELECTROSTÀTIC

3.1 Introducció

Els plasmes de laboratori estan prenent una importància creixent en la síntesi de materials que en altres condicions tindrien grans dificultats per a formar-se. L'avantatge dels processos amb plasmes respecte als processos activats tèrmicament consisteix en que es poden realitzar a menor temperatura. Aquesta possibilitat és deguda a la situació de no equilibri que existeix entre les poblacions del plasma. Les reaccions poden ésser activades per electrons d'alta energia mentre que els àtoms, tant ionitzats com neutres, estan termalitzats amb les parets del reactor.

En particular, els plasmes són cada vegada més utilitzats per al dipòsit de materials en forma de capa prima. Degut a les condicions en les quals es realitzen les reaccions en els plasmes de dipòsit, és molt important l'estudi de les característiques de les descàrregues utilitzades. En particular és necessari l'estudi de les característiques de la distribució energètica i densitat dels electrons, ja que aquestes són les responsables de l'activació de les reaccions químiques que tenen lloc en el plasma. Les mesures de les densitats i temperatures electròniques resulten però molt laborioses i manquen actualment a la literatura mesures acurades de les densitats i distribucions d'energia dels electrons, les quals permetrien una més gran comprensió dels processos que tenen lloc en el plasma [15].

En el present estudi es realitzen les mesures de la densitat de plasma, la temperatura electrònica, el potencial del plasma i el potencial flotant, per a un plasma de silà produït per una descàrrega en corrent continu, amb càtode calent i confinament electrostàtic. L'estudi s'ha realitzat per a diferents pressions, potencials de l'electrode de confinament, relacions de àrees ànode-electrode de confinament i intensitats del corrent d'electrons emès pel càtode [35]. En totes les descàrregues s'ha mantingut la diferència de potencial entre ànode i càtode a 60 V. Aquesta diferència de potencial determina l'energia dels electrons en la major part dels casos, ja que la diferència de potencial entre el plasma i l'ànode sol ésser molt petita, i els electrons que surten del càtode són per tant accelerats per una diferència de potencial molt semblant a la que existeix entre ànode i càtode, adquirint una energia de l'ordre de 60 eV, valor per al qual la secció eficaç de dissociació del silà és màxima [36].

3.2 Paràmetres del plasma en funció de la pressió.

S'ha estudiat el comportament del plasma de silà a pressions entre 1 i 12 µbar en diferents condicions de descàrrega. Les mesures s'han realitzat en règim confinat amb l'electrode de confinament a -30 V respecte al càtode i relacions de àrees ànode-electrode de confinament de 0.015, 0.03 i 0.06; i en règim no confinat amb l'electrode de confinament al mateix potencial que l'ànode. El corrent d'electrons emesos pel filament s'ha fixat a 50 mA, la

diferència de potencial ànode-electrode de confinament a 60 V i la temperatura de recinte s'ha mantingut a 300°C.

Els resultats del potencial de plasma, potencial flotant, densitat del plasma, temperatura electrònica i corrent captat per l'electrode de confinament, es presenten a la taula 3.1. El potencial del plasma en funció de la pressió es mostra a la figura 3.1. És quasi sempre semblant al potencial de l'ànode, excepte per a les descàrregues amb l'ànode més petit, en les quals hi ha un fort canvi en el potencial del plasma per a pressions superiors a 6 µbar. També s'observa que per al plasma no confinat i per l'ànode gran, els potencials del plasma són lleugerament positius respecte a l'ànode; mentre que per als ànodes intermedi o petit, el potencial de plasma és més negatiu que el de l'ànode.

El potencial flotant en funció de la pressió per a les tres grandàries d'ànode es presenta a la figura 3.2, la qual posa de manifest que, quan augmenta la pressió, el potencial flotant es fa menys negatiu. També es pot destacar que, quant més petit és l'ànode, més negatiu és el potencial flotant.

A la figura 3.3 es mostren les densitats del plasma en funció de la pressió per a les tres grandàries d'ànode. Cal destacar que la densitat del plasma és més gran en el cas confinat que en el cas no confinat. En el cas confinat les majors densitats del plasma s'obtenen a pressions properes a 5 µbar mentre que en el cas no confinat la densitat del plasma puja sempre lleugerament quan augmenta la pressió. També és remarcable que amb els ànodes més petits s'aconsegueixen densitats del plasma més importants a la

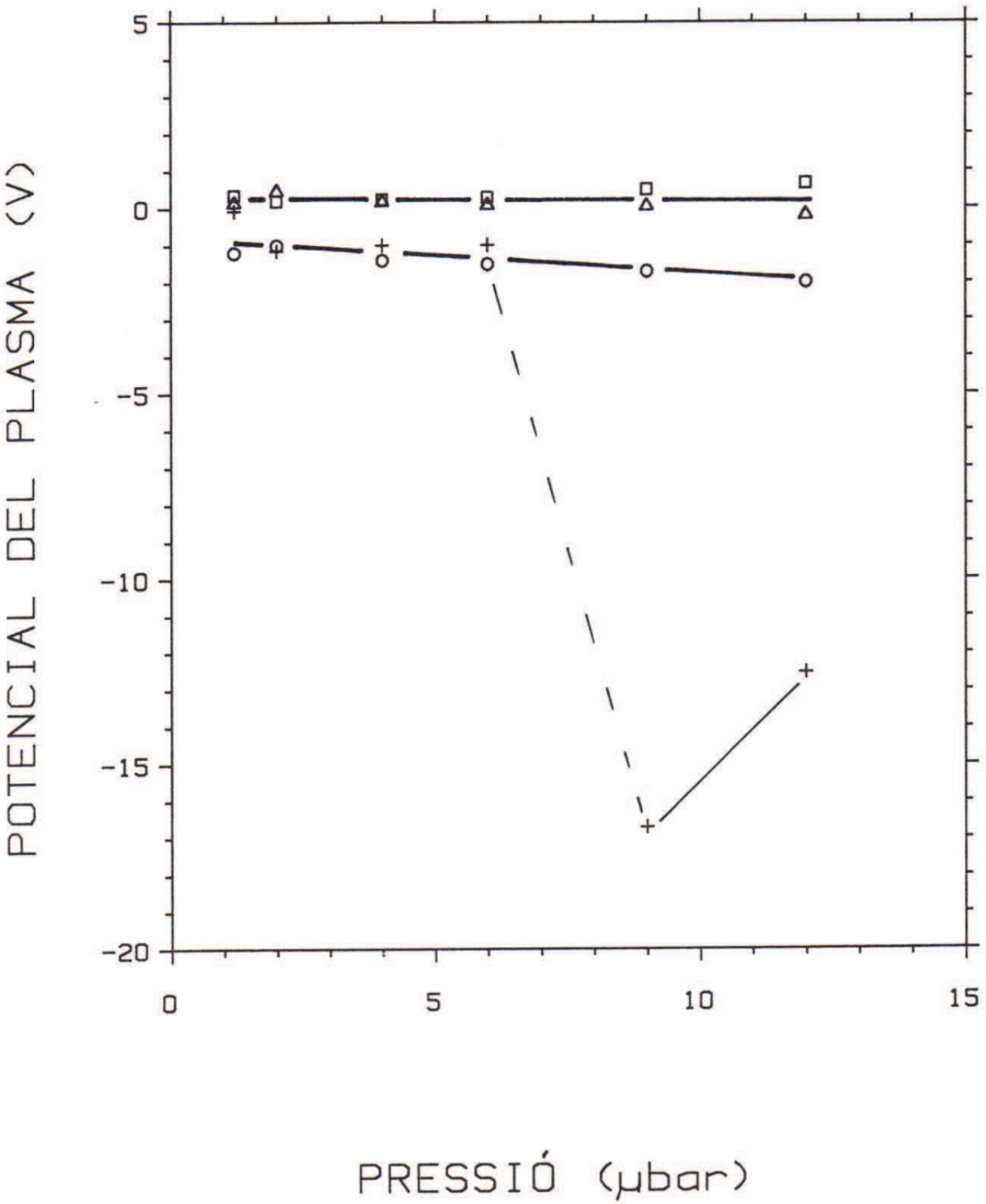


Figura 3.1 Potencial del plasma de silà referit a l'ànode en funció de la pressió per a diferents relacions d'àrea ànode-electrode de confinament (S_A/S_C) en règim confinat i no confinat :

	S_A/S_C	V_{CK} (V)
+	0.015	-30
O	0.03	-30
△	0.06	-30
□		50

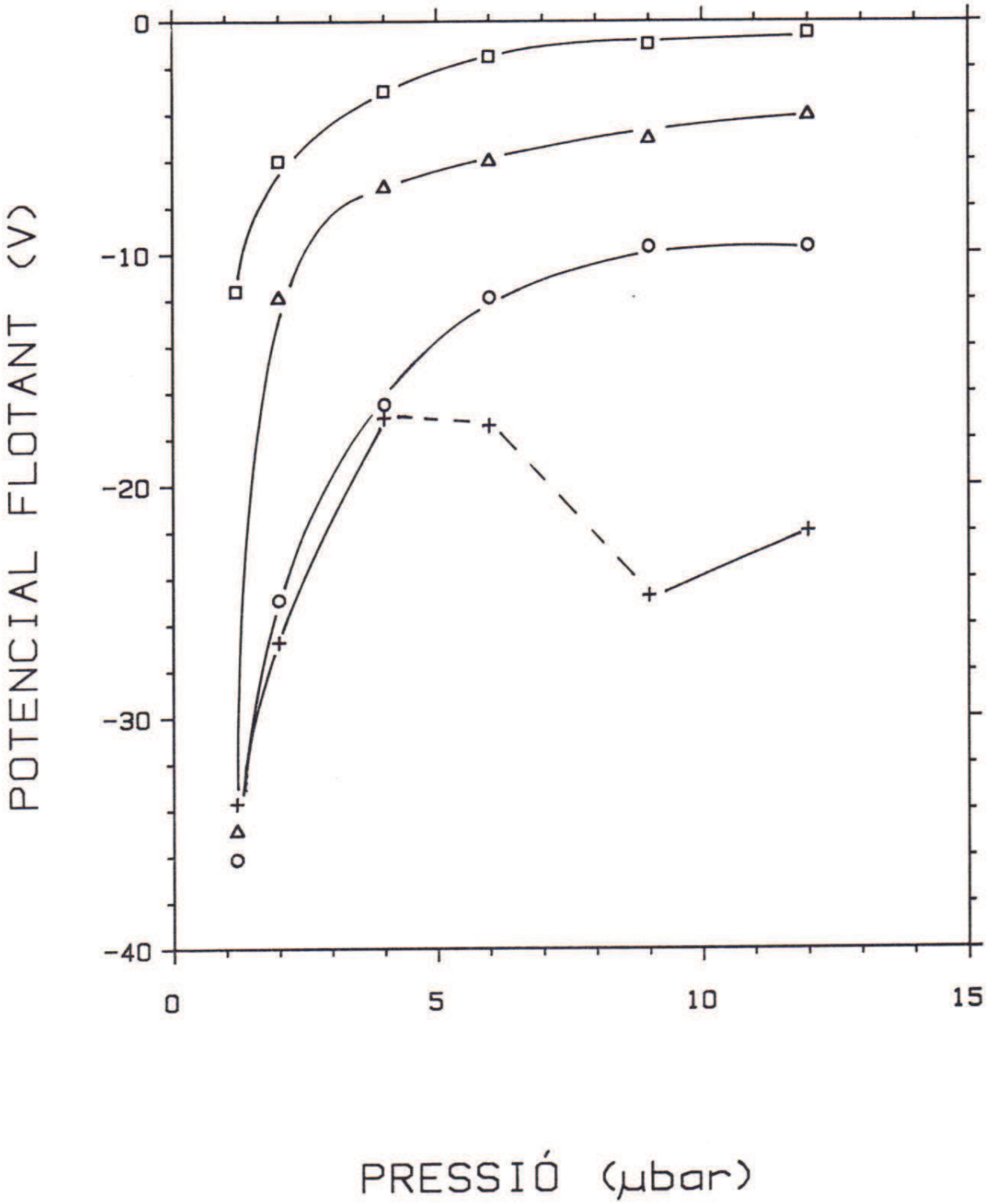


Figura 3.2 Potencial flotant del plasma de silà referit a l'ànode en funció de la pressió per a diferents relacions d'àrea ànode-electrode de confinament (S_A/S_C) en règim confinat i no confinat :

	S_A/S_C	V_{CK} (V)
+	0.015	-30
O	0.03	-30
△	0.06	-30
□		50

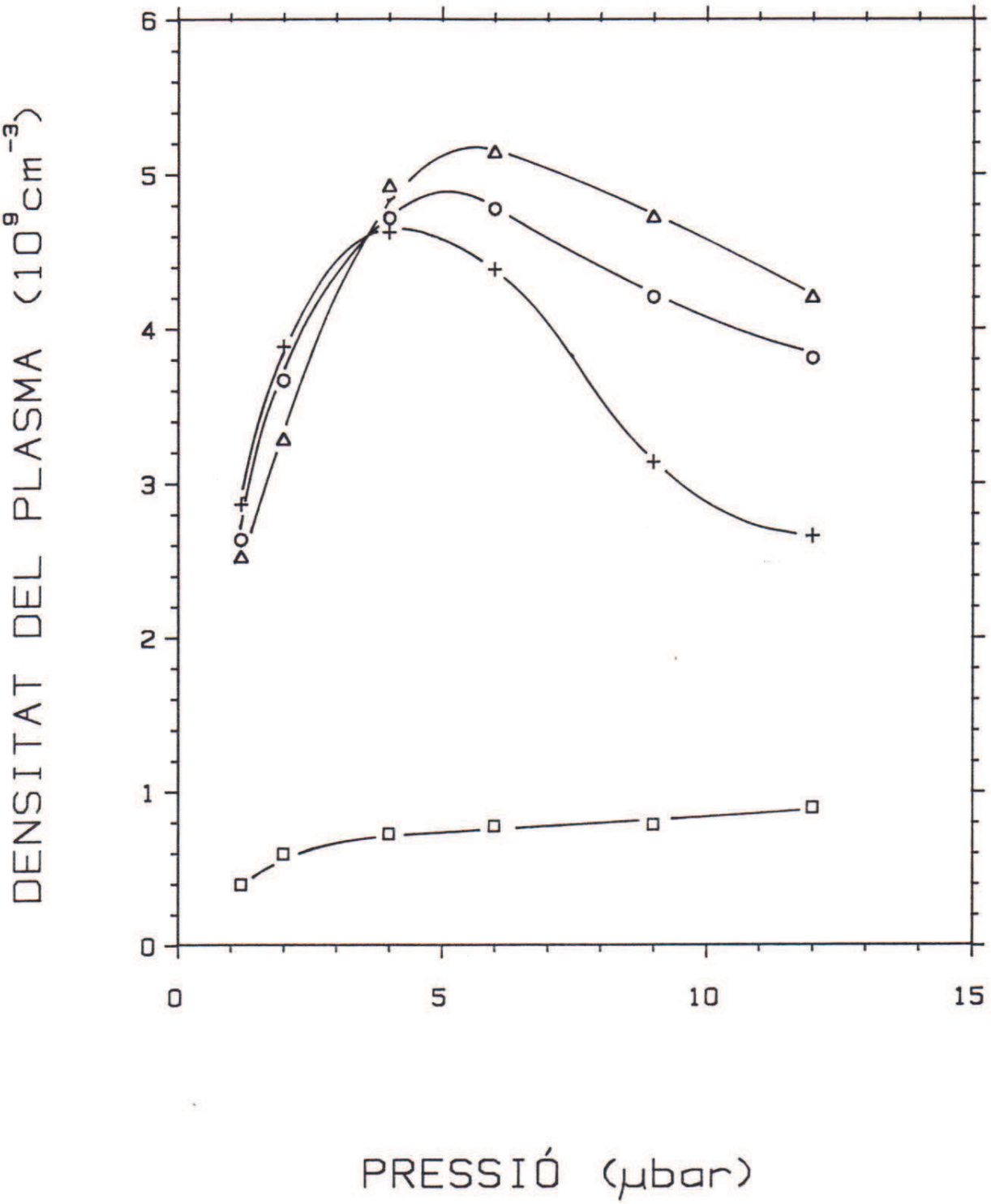


Figura 3.3 Densitat del plasma de silà en funció de la pressió per a diferents relacions d'àrea ànode-electrode de confinament (S_A/S_C) en règim confinat i no confinat :

	S_A/S_C	V_{CK} (V)
+	0.015	-30
O	0.03	-30
△	0.06	-30
□		50

zona de baixa pressió, mentre que a pressions més altes les majors densitats de plasma s'aconsegueixen amb ànodes de gran àrea.

La temperatura electrònica en funció de la pressió per a les tres grandàries d'ànode es presenta a la figura 3.4. S'observa que la temperatura electrònica en el cas no confinat és inferior a la obtinguda en el cas confinat. Cal destacar el comportament irregular de la temperatura electrònica per a l'ànode més petit. En els altres casos, la temperatura electrònica disminueix quan augmenta la pressió. Les temperatures electròniques obtingudes estan compreses entre 0.15 i 1.3 eV.

La intensitat de l'electrode de confinament en funció de la pressió per a les tres grandàries d'ànode es presenta a la figura 3.5. A baixes pressions el corrent de l'electrode de confinament és més gran per a ànodes petits, mentre que, a altes pressions, el corrent és més gran per ànodes de gran àrea. Les intensitats de l'electrode de confinament prenen valors entre 16 i 28 mA.

3.3 Paràmetres del plasma en funció del potencial de confinament.

Els resultats de les mesures dels paràmetres del plasma de silà en funció del potencial de l'electrode de confinament a diferents pressions es presenten a les taules 3.2, 3.3 i 3.4 per als diferents valors de la relació d'àrees S_A/S_c.

Per a la presentació de les mesures dels paràmetres del plasma en funció del potencial de confinament, anàlogament

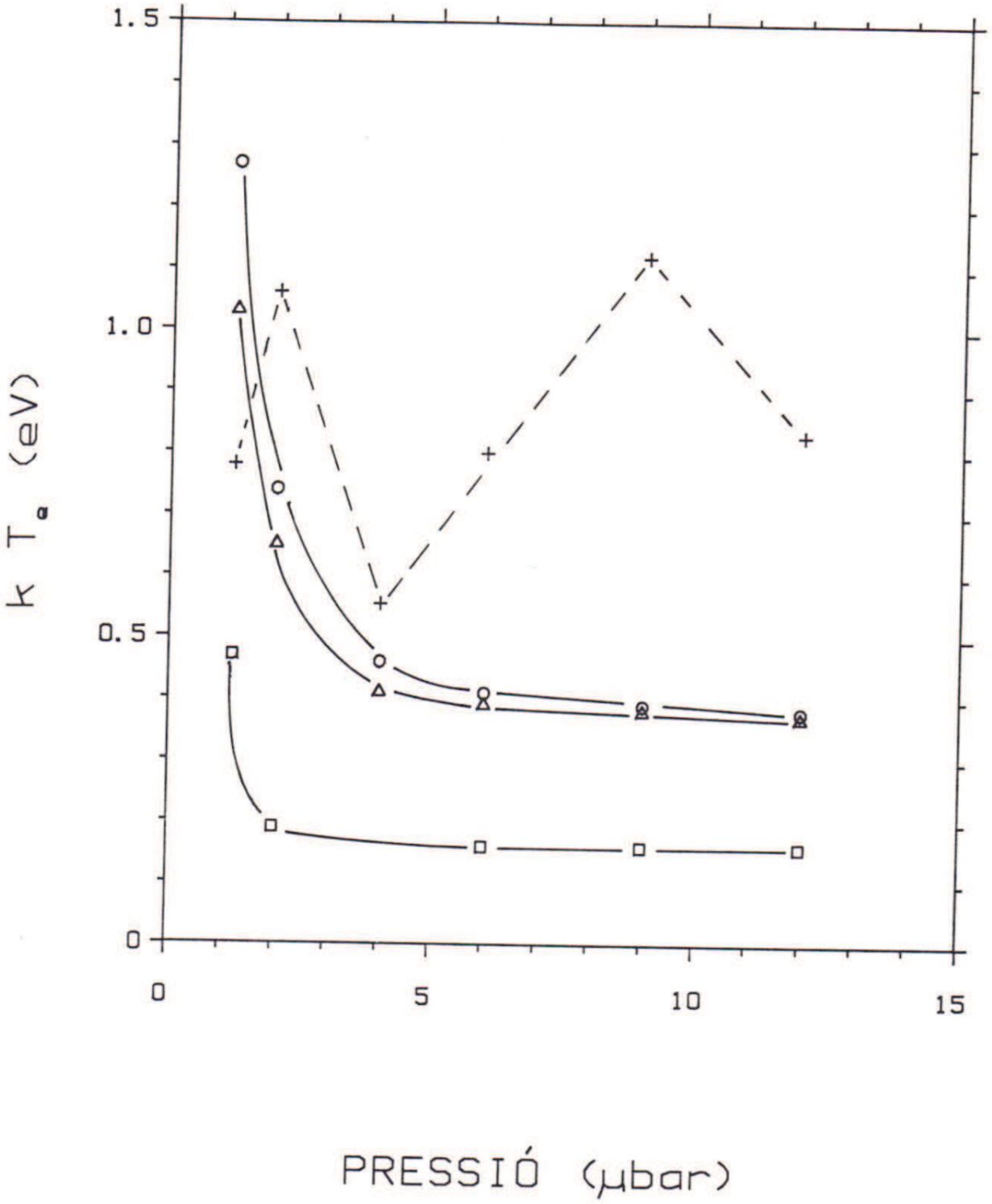


Figura 3.4 Temperatura electrònica del plasma de silà en funció de la pressió per a diferents relacions d'àrea ànode-electrode de confinament (S_A/S_C) en règim confinat i no confinat :

	S_A/S_C	V_{CK} (V)
+	0.015	-30
O	0.03	-30
△	0.06	-30
□		50

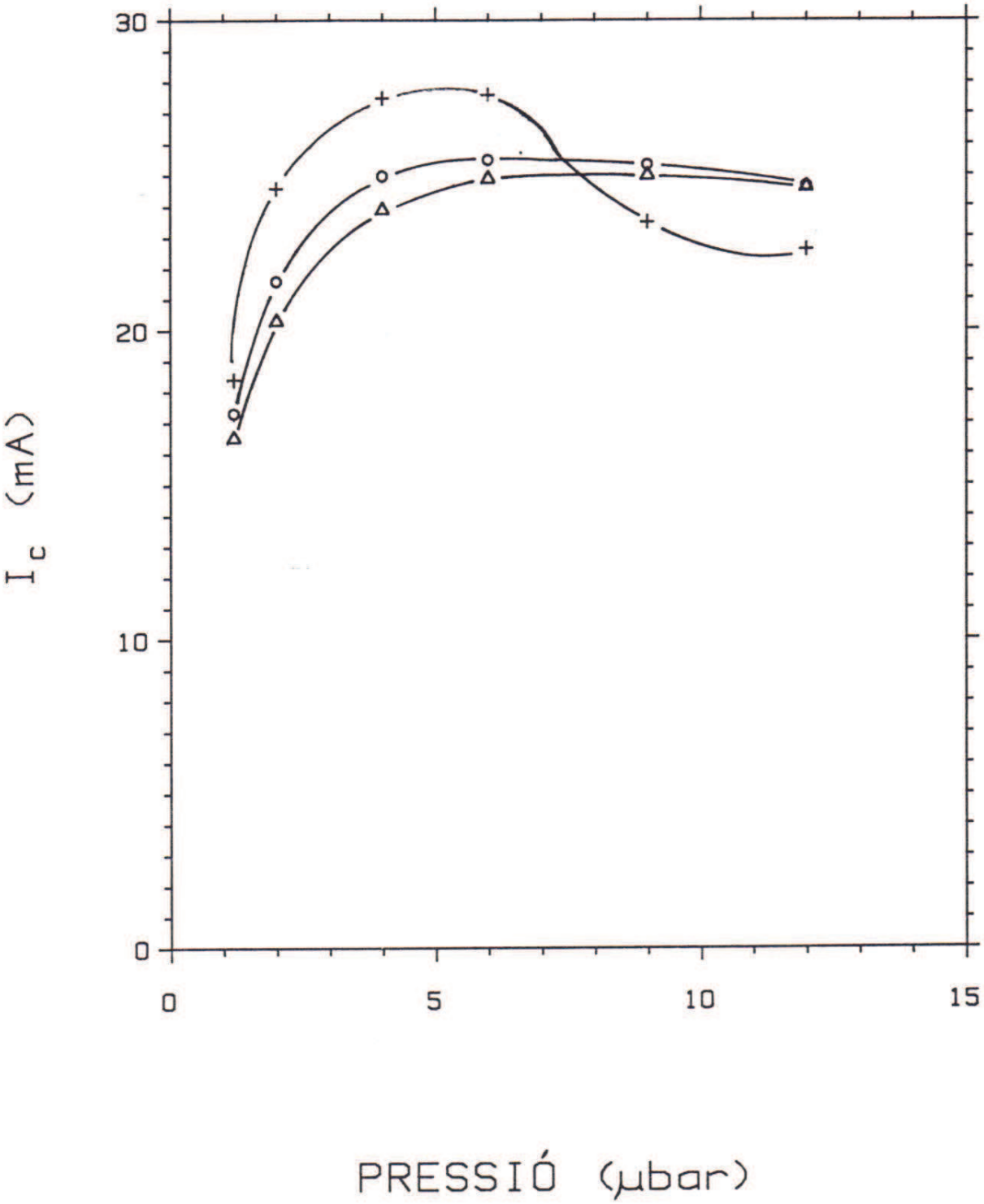


Figura 3.5 Intensitat de l'electrode de confinament per al plasma de silà en funció de la pressió per a diferents relacions d'àrea ànode-electrode de confinament (S_A/S_C) en règim confinat i no confinat :

	S_A/S_C	V_{CK} (V)
+	0.015	-30
O	0.03	-30
△	0.06	-30
□		50

al que s'ha fet en el cas del plasma d'argó, és interessant distingir tres règims de descàrrega, depenent de quin sigui el potencial aplicat a l'electrode de confinament. El règim confinat s'obté quan s'aplica a l'electrode de confinament un potencial negatiu respecte del càtode (entre -10 i -50 V en el nostre cas). El règim no confinat s'obté quan s'aplica a l'electrode de confinament el mateix potencial que a l'ànode (V_{CK}=60 V). Una situació intermèdia entre les dues anteriors consisteix en deixar l'electrode de confinament flotant. En aquest cas V_{CK} pren valors entre 0 i 60 V sense arribar mai a cap d'aquests extrems.

La dependència del potencial del plasma referit a l'ànode amb el potencial de l'electrode de confinament referit al càtode a pressions entre 2 i 12 µbar es mostra a les figures 3.6, 3.7 i 3.8 per a relacions d'àrees d'ànode i d'electrode de confinament de 0.015, 0.03 i 0.06 respectivament. S'observa que a pressions elevades i per a ànodes petits es produeix un salt en el potencial del plasma, que passa d'estar prop de 0 V a un valor prop de -15 V. Aquest comportament apareix amb l'electrode de confinament flotant, i quan augmenta la pressió o disminueix la grandària de l'ànode succeeix també en el règim confinat, mentre que en el règim no confinat aquest fenòmen no s'observa.

El potencial flotant referit al potencial de l'ànode en funció del potencial de l'electrode de confinament referit al càtode a pressions entre 2 i 12 µbar es presenta a les figures 3.9, 3.10 i 3.11 per a relacions d'àrees d'ànode i d'electrode de confinament de 0.015, 0.03 i 0.06 respectivament. S'observa que en el règim no confinat els

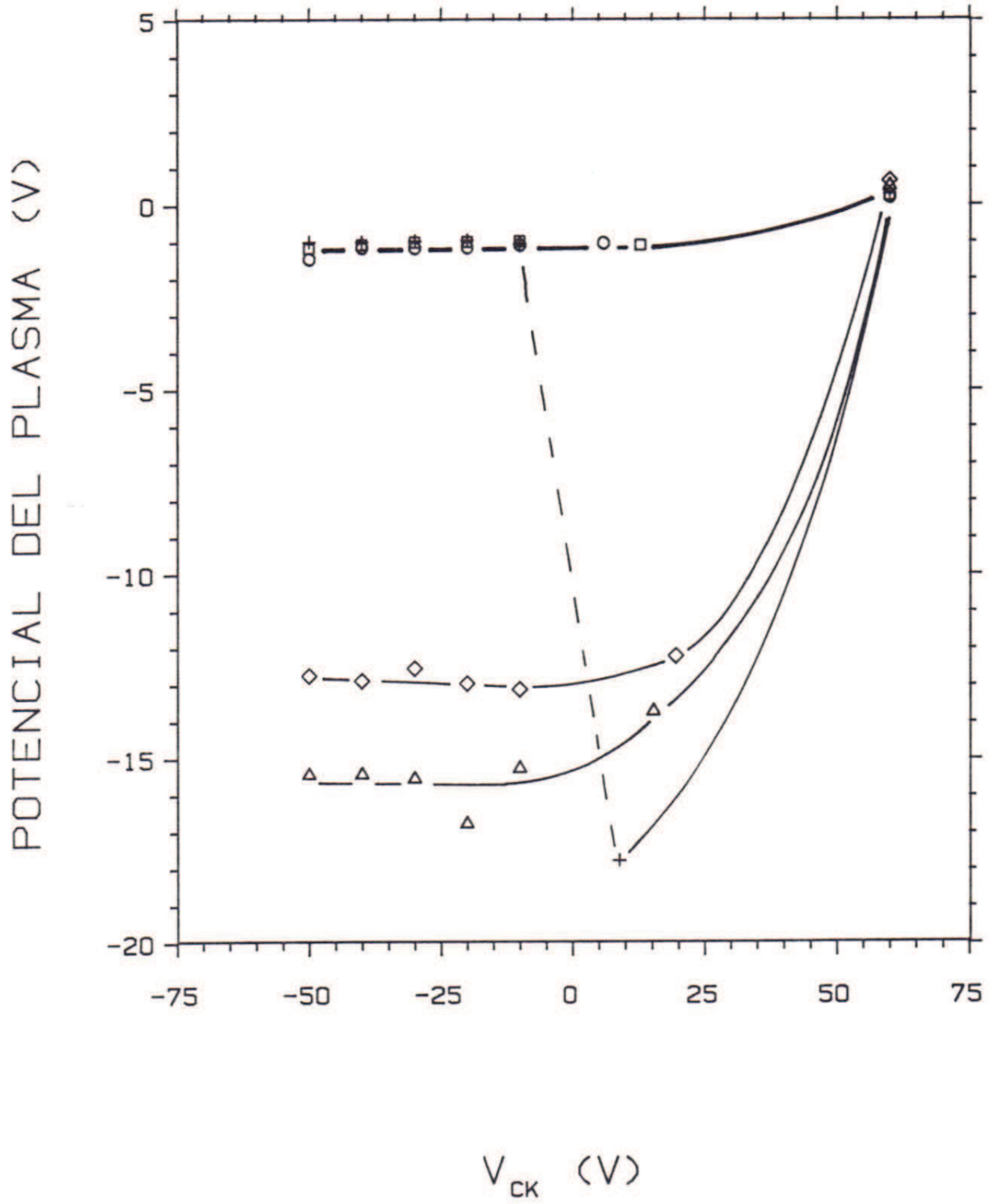


Figura 3.6 Potencial del plasma de silà referit a l'ànode en funció del potencial de l'electrode de confinament per a $S_A/S_C=0.015$ i diferents pressions en µbar:
O 2 □ 4 + △ 9 ◇ 12

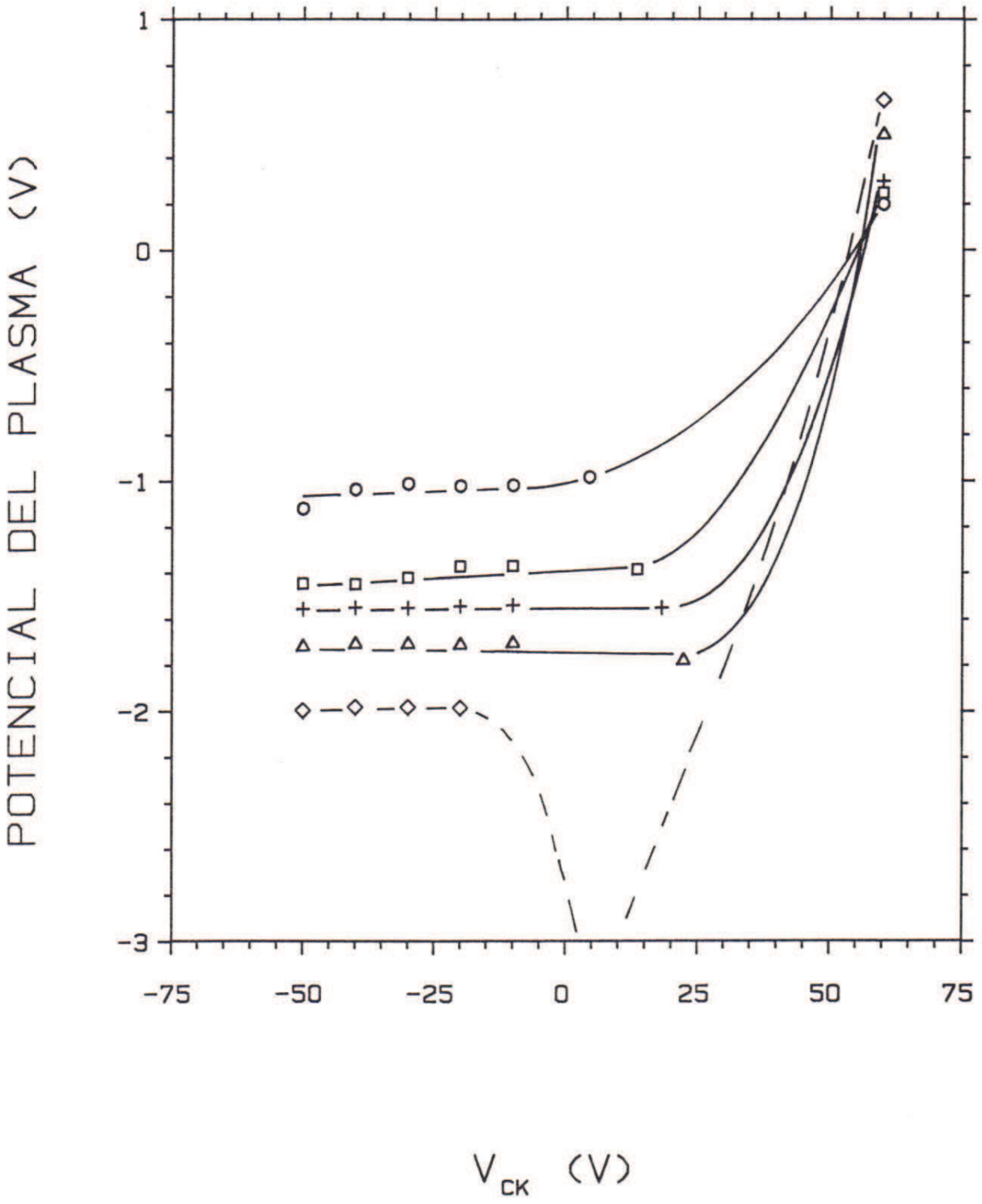


Figura 3.7 Potencial del plasma de silà referit a l'ànode en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.03 i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 4 + 6 △ 9 ◇12

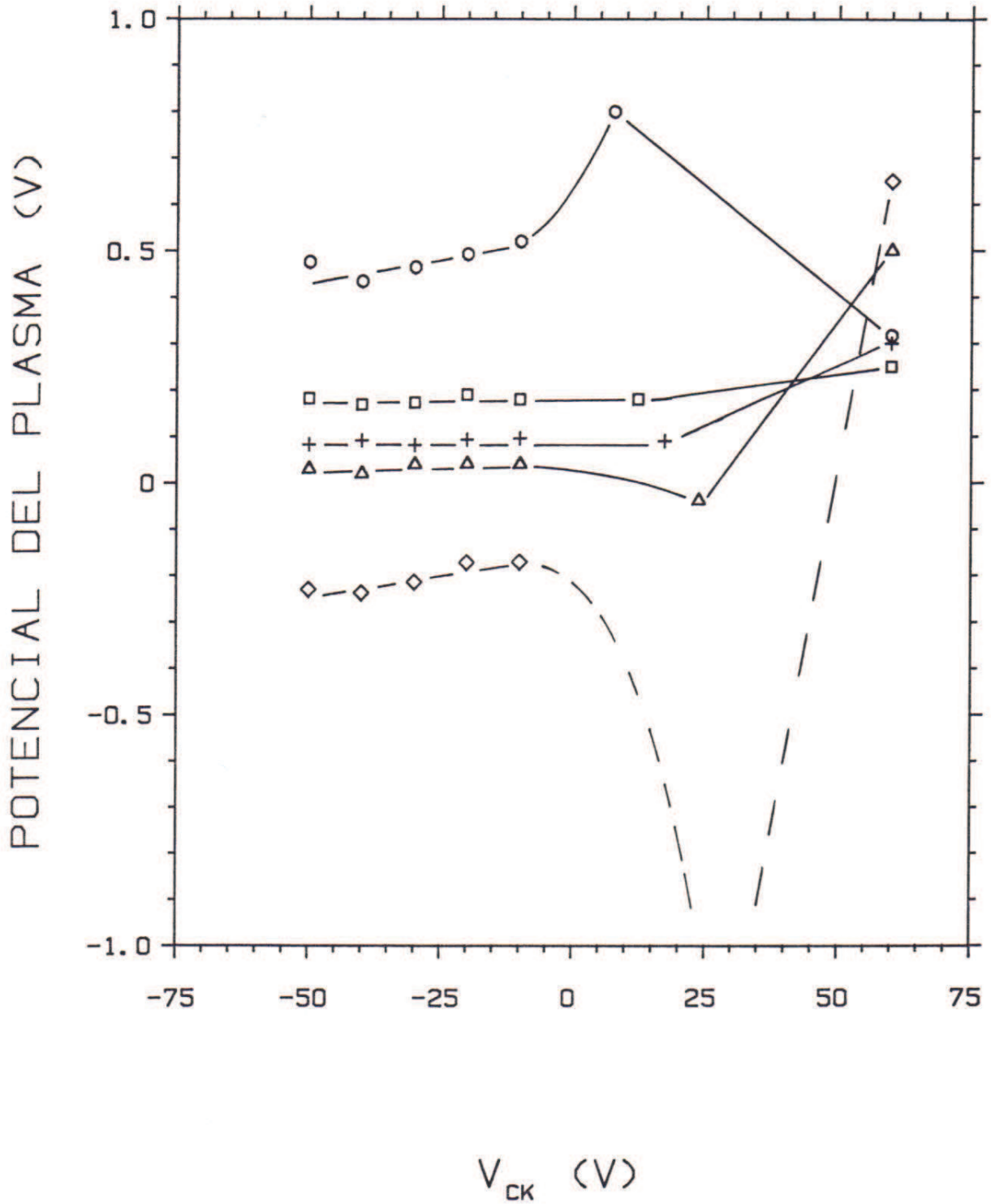


Figura 3.8 Potencial del plasma de silà referit a l'ànode en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.06 i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 4 + 6 △ 9 ◇ 12

valors del potencial flotant són molt menys negatius que en el règim confinat i en el d'electrode flotant. S'observa també que, en els casos en què el potencial de plasma pren valors negatius (prop de -15 V), el potencial flotant també es fa més negatiu. Per altre part, el potencial flotant es fa menys negatiu per a pressions grans i per a ànodes grans.

La densitat del plasma en funció del potencial de l'electrode de confinament referit al càtode a pressions entre 2 i 12 μbar es presenta a les figures 3.12, 3.13 i 3.14 per a relacions d'àrees d'ànode i d'electrode de confinament de 0.015, 0.03 i 0.06 respectivament. Les densitats de plasma més importants s'obtenen en règim confinat o amb l'electrode de confinament flotant. La màxima densitat del plasma obtinguda és de $5x10^9$ cm^{-3} per a les tres grandàries d'ànode. A mesura que augmenta l'àrea de l'ànode la màxima densitat del plasma s'obté a pressions més grans. En la major part dels casos la densitat del plasma que s'obté amb l'electrode de confinament flotant és la mateixa que en el règim confinat, però a pressions altes i per als ànodes més grans es produeix un canvi en aquest comportament i la densitat del plasma a electrode flotant es fa molt menor, similar al valor obtingut per al règim no confinat.

La temperatura electrònica del plasma de silà en funció del potencial de l'electrode de confinament a pressions entre 2 i 12 μbar es presenta a les figures 3.15, 3.16 i 3.17 per a relacions d'àrees d'anode i d'electrode de confinament de 0.015, 0.03 i 0.06 respectivament. Les temperatures electròniques obtingudes són més grans en el règim confinat que en el no confinat. S'observa que per a

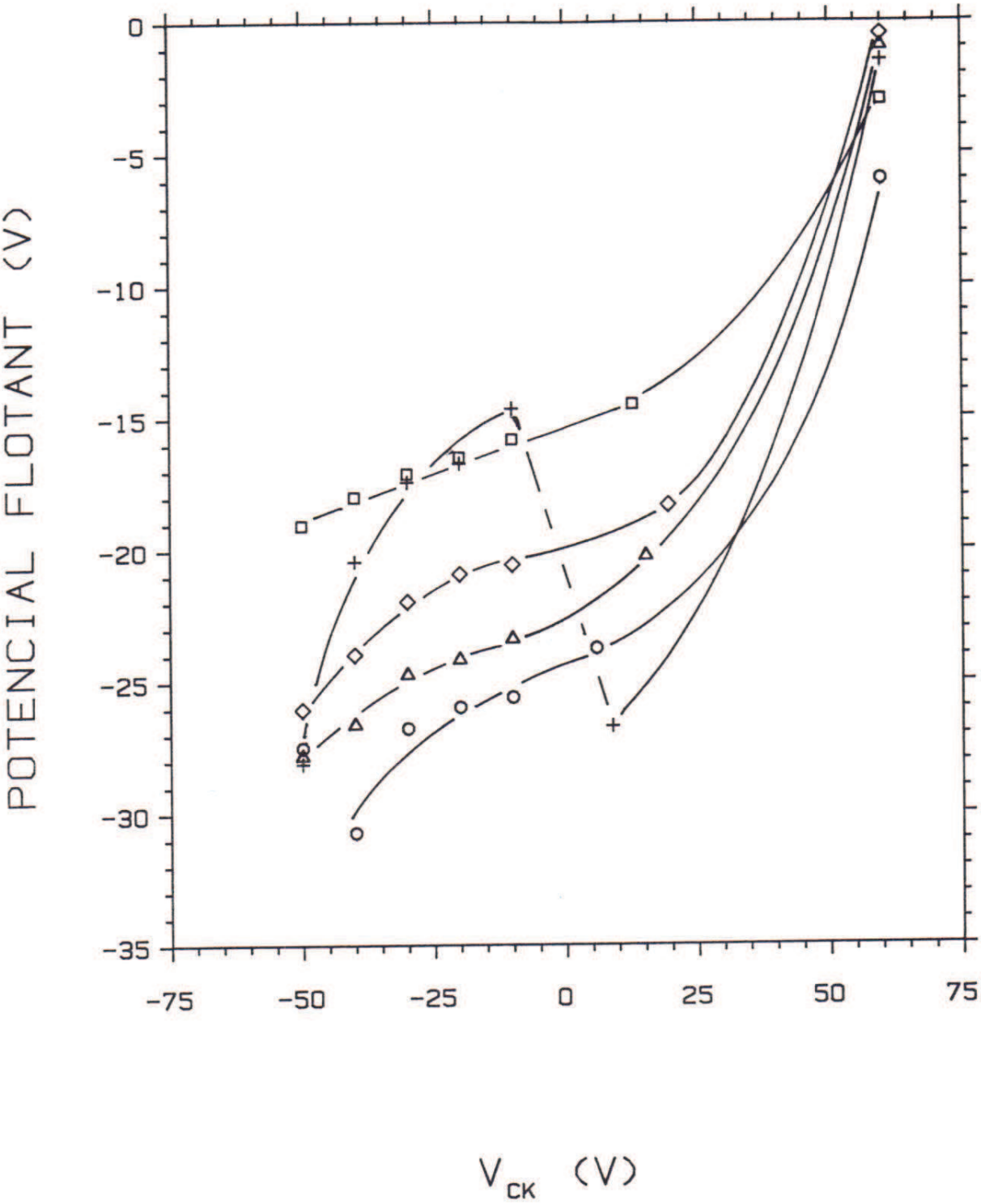


Figura 3.9 Potencial flotant del plasma de silà referit a l'ànode en funció del potencial de l'electrode de confinament per a $S_A/S_C=0.015$ i diferents pressions en µbar:

○ 2 □ 4 + 6 △ 9 ◇12

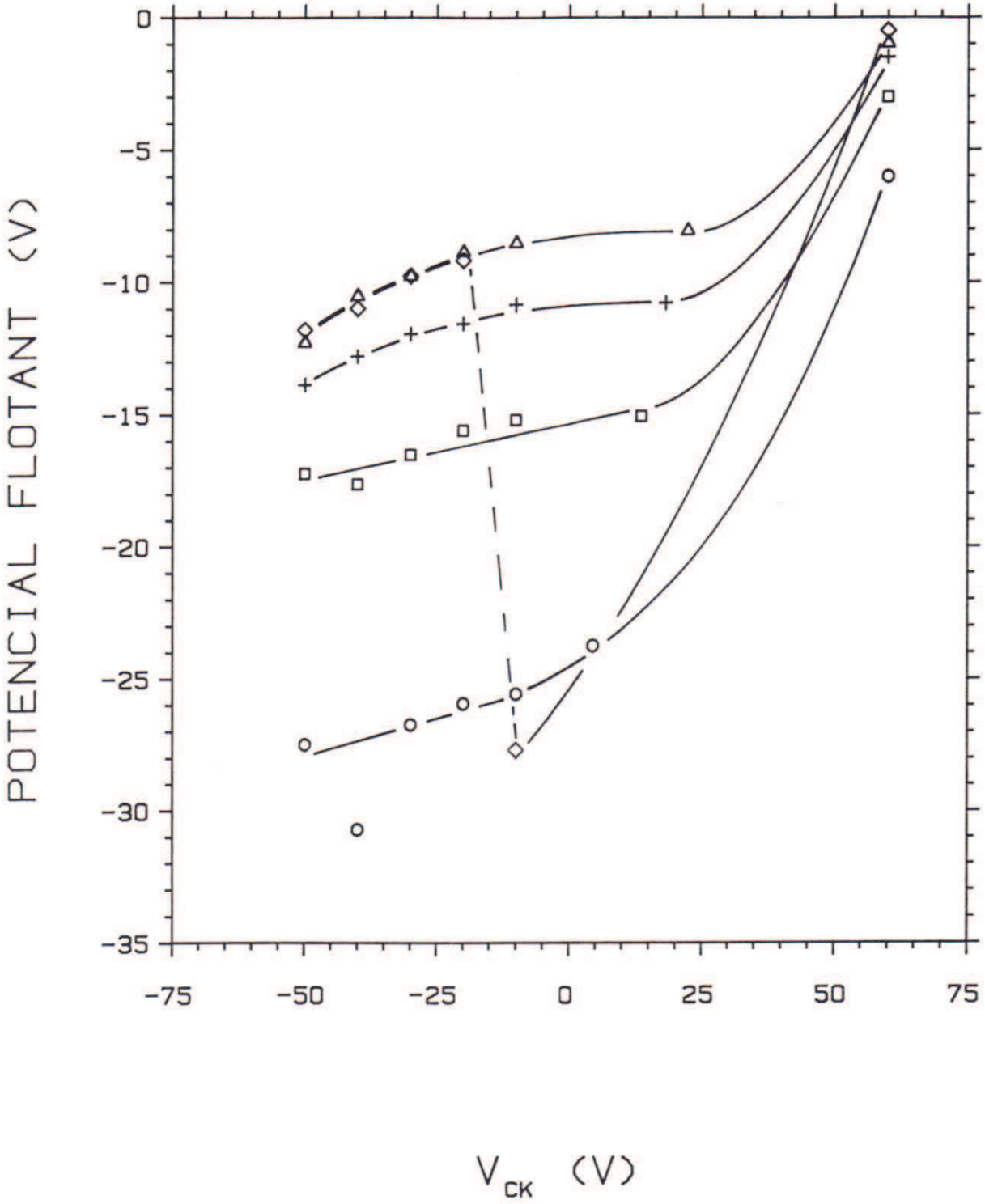


Figura 3.10 Potencial flotant del plasma de silà referit a l'ànode en funció del potencial de l'elec-trode de confinament per a S_A/S_C=0.03 i diferents pressions en µbar:
O 2 □ 4 + 6 △ 9 ◇12

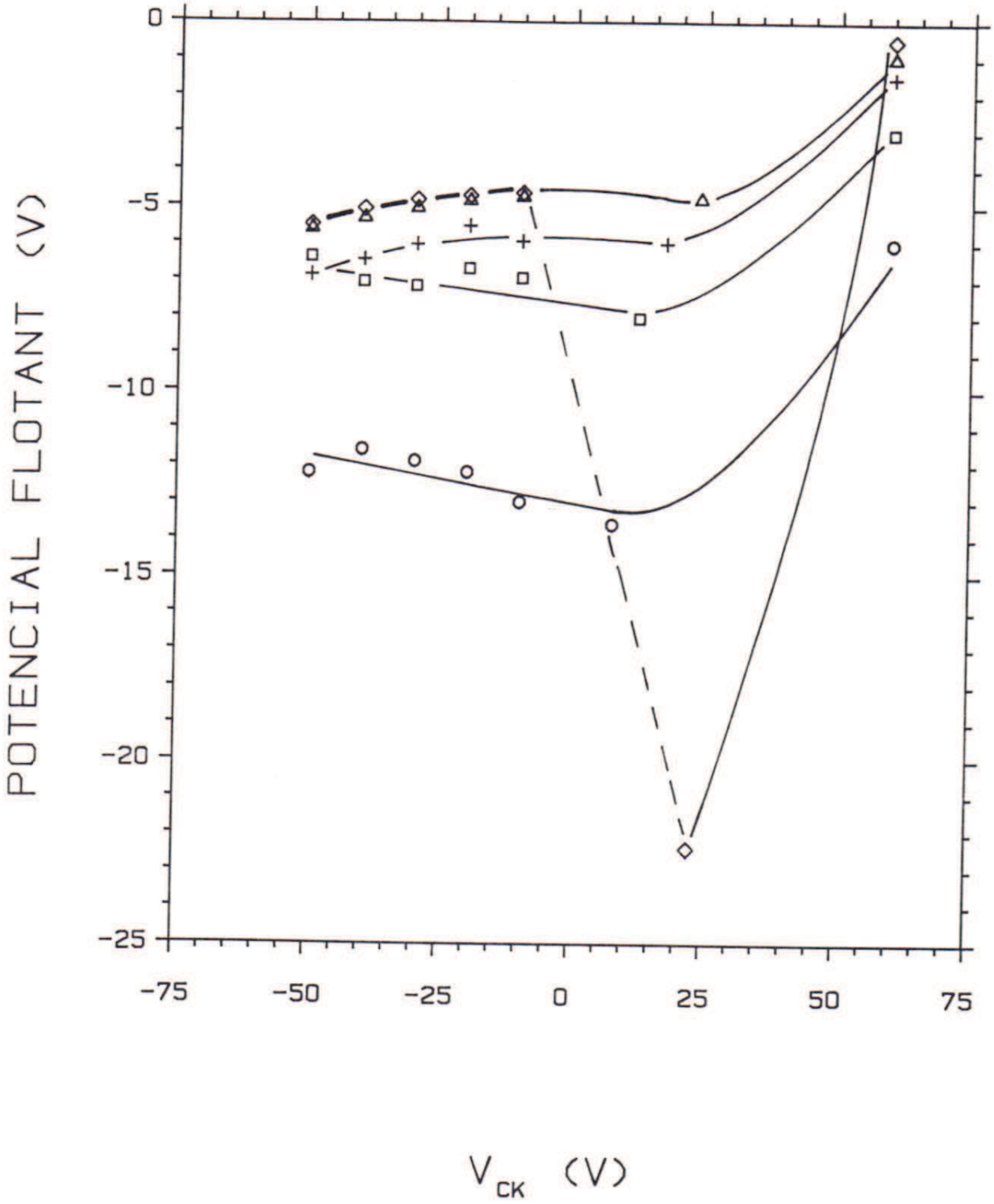


Figura 3.11 Potencial flotant del plasma de silà referit a l'ànode en funció del potencial del'elec-trode de confinament per a S_A/S_C=0.06 i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 4 + 6 △ 9 ◇ 12

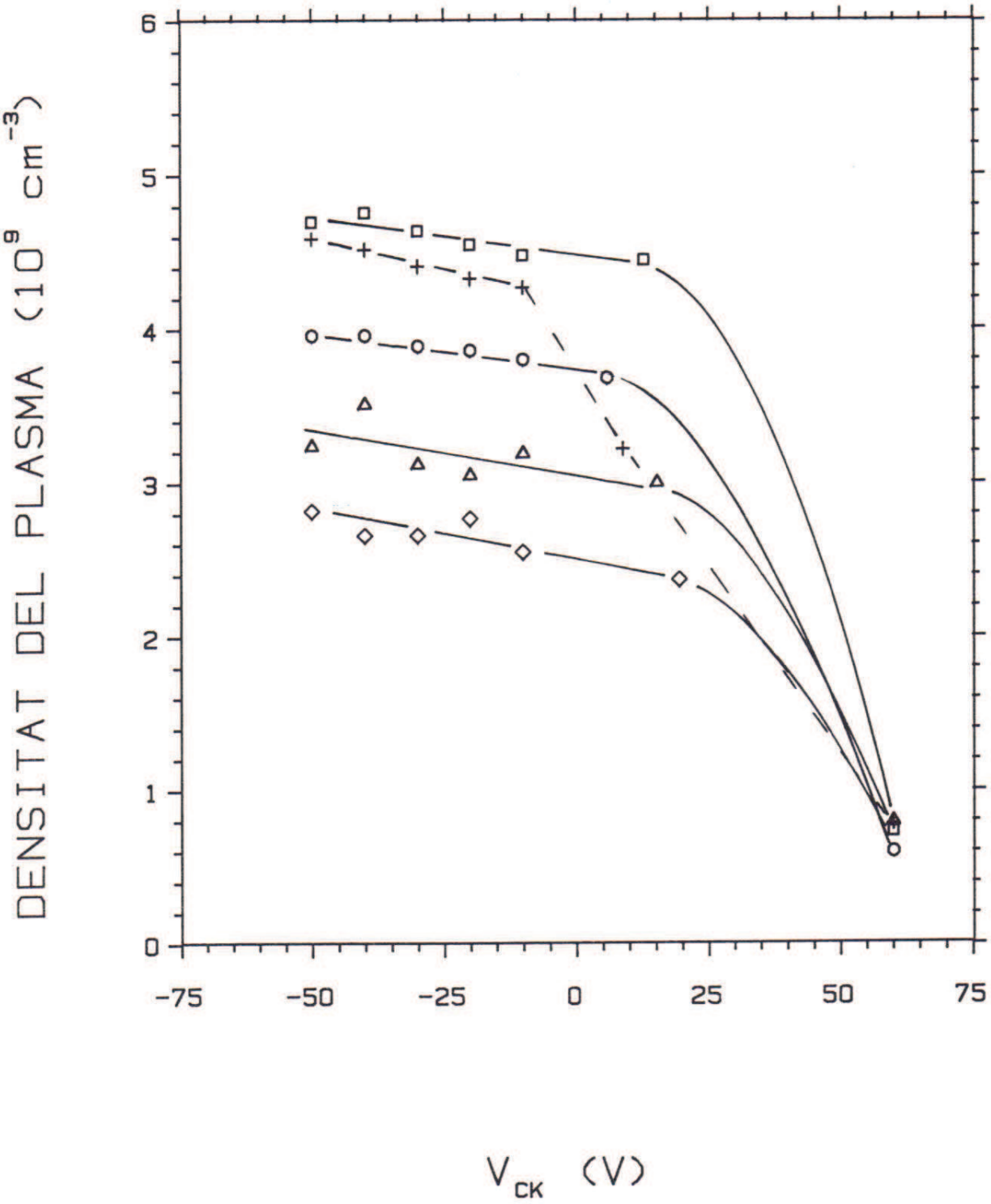


Figura 3.12 Densitat del plasma de silà en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_c=0.015 i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 4 + 6 △ 9 ◇ 12

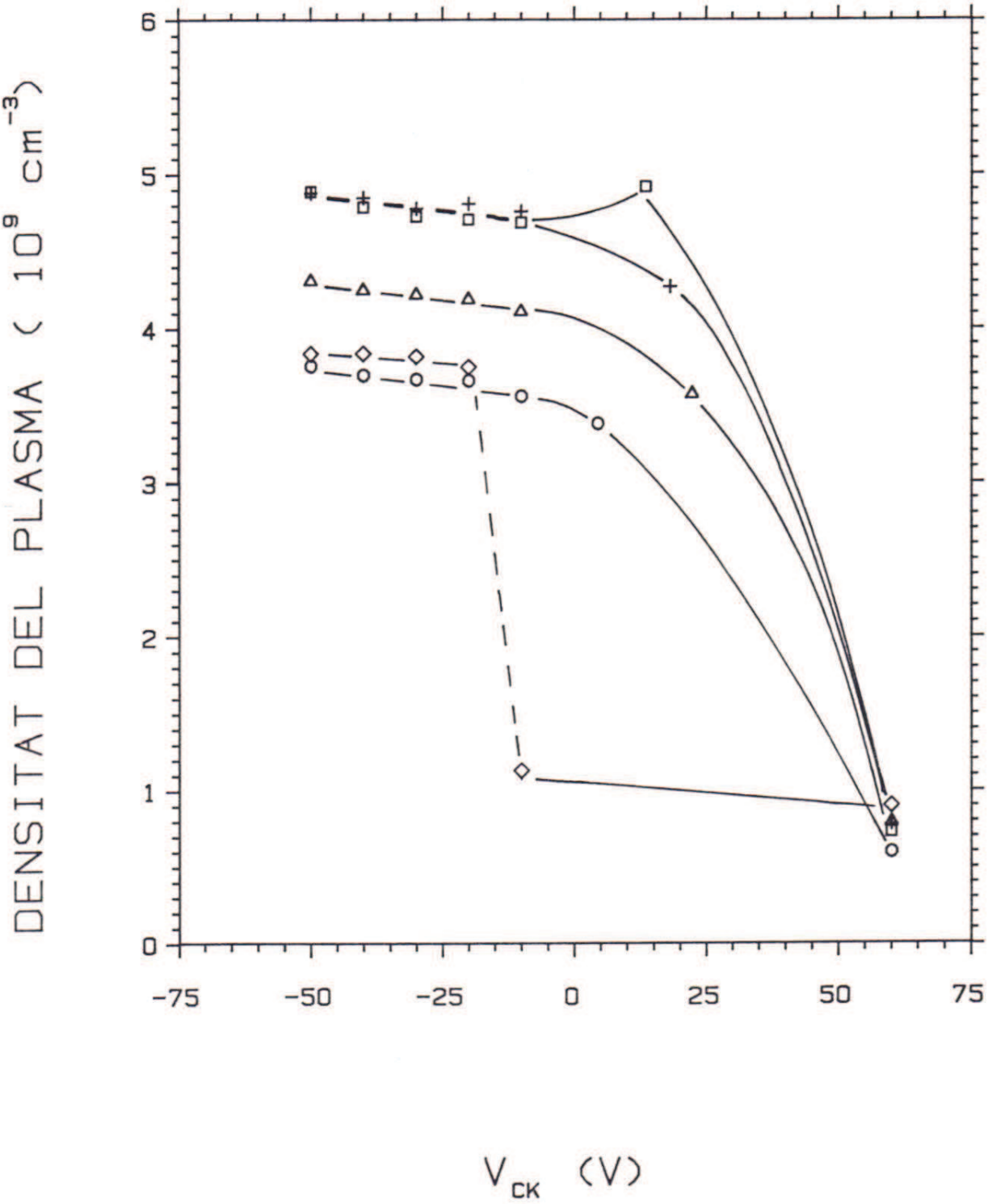


Figura 3.13 Densitat del plasma de silà en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.03 i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 4 + 6 △ 9 ◇12

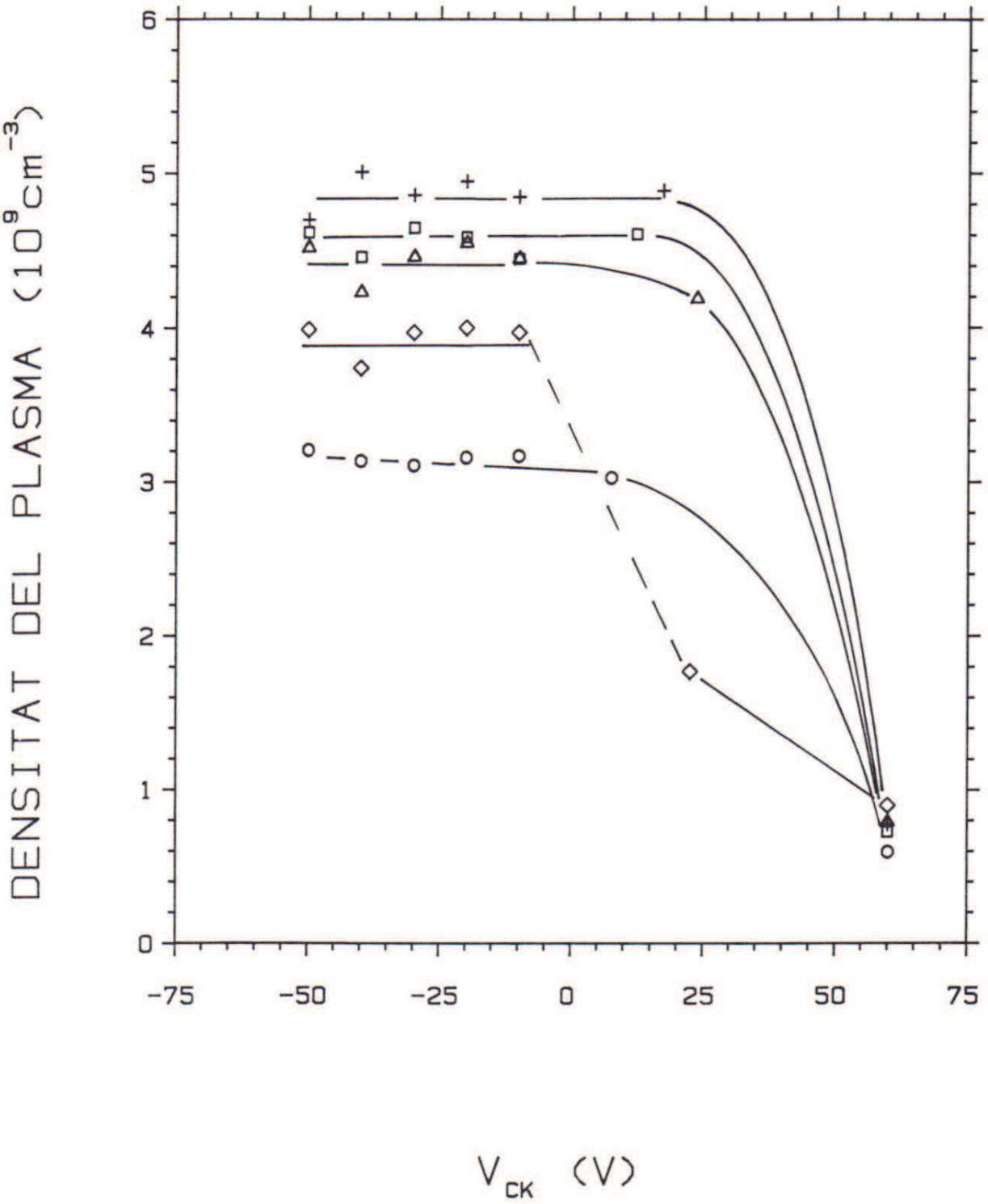


Figura 3.14 Densitat del plasma de silà en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.06 i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 4 + 6 △ 9 ◇ 12

l'ànode petit els valors de la temperatura electrònica són menys estables que en les altres mesures, especialment per a pressions a partir de 6 µbar en les quals el potencial de plasma es situa molt negatiu respecte a l'ànode.

Les intensitats de corrent captades per l'electrode de confinament (Ic) en funció del potencial de l'electrode de confinament referit al càtode a pressions entre 2 i 12 µbar es presenten a les figures 3.18, 3.19 i 3.20 per a relacions d'àrees d'ànode i d'electrode de confinament de 0.015, 0.03 i 0.06 respectivament. S'observa que les intensitats captades per l'electrode de confinament són més grans per als ànodes més petits. Mentre que la pressió i la grandària de l'ànode influeixen apreciablement en Ic, el valor del potencial aplicat a l'electrode de confinament té una influència molt petita en Ic. El corrent de l'electrode de confinament sol ésser lleugerament més gran quan el potencial de l'electrode de confinament pren els valors més negatius.

3.4 Paràmetres del plasma en funció de la intensitat d'electrons emesos pel càtode.

S'ha estudiat la dependència dels paràmetres del plasma en funció de la intensitat d'electrons emesos pel càtode (I_K) entre 10 i 90 mA. La tensió entre ànode i càtode s'ha fixat a 60 V, el potencial de l'electrode de confinament s'ha fixat a -30 V respecte al càtode i la descàrrega s'ha realitzat a una pressió de 2 µbar i a una temperatura del recipient de 300°C. Els resultats obtinguts es presenten a la taula 3.5.

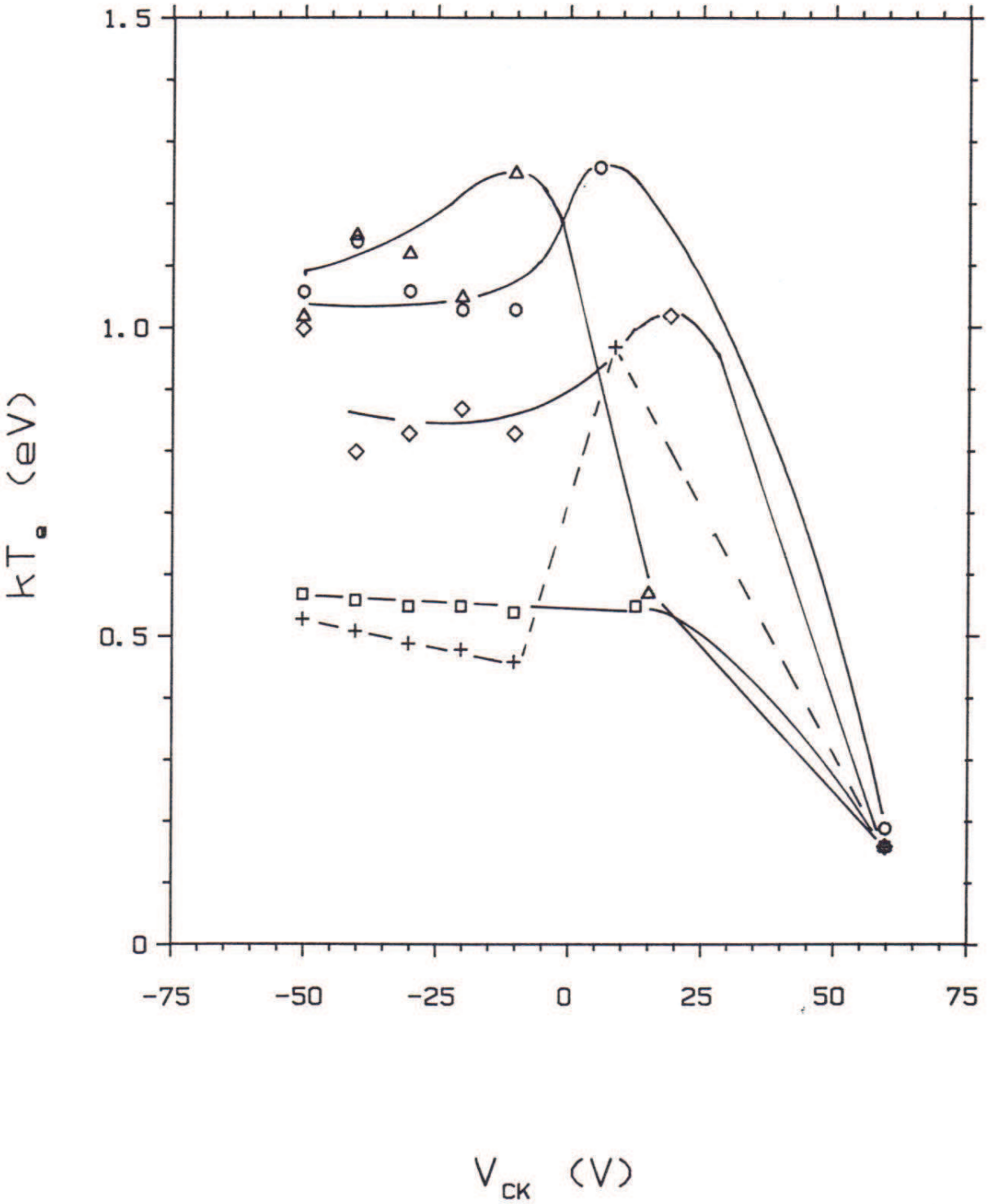


Figura 3.15 Temperatura electrònica del plasma de silà en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.015 i diferents pressions en μbar:
○ 2 □ 4 + 6 △ 9 ◇ 12

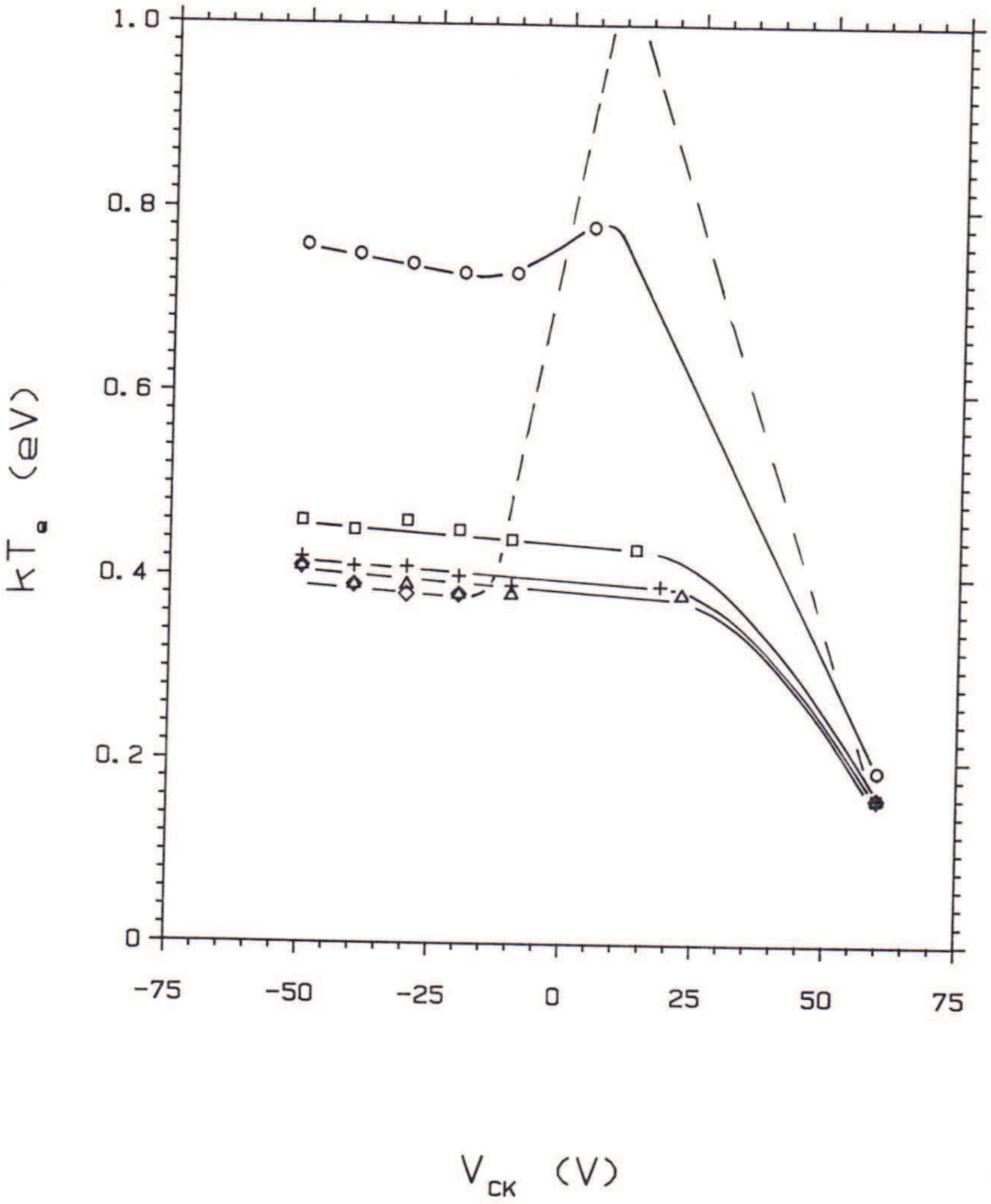


Figura 3.16 Temperatura electrònica del plasma de silà en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.03 i diferents pressions en μbar:
○ 2 □ 4 + 6 △ 9 ◇ 12

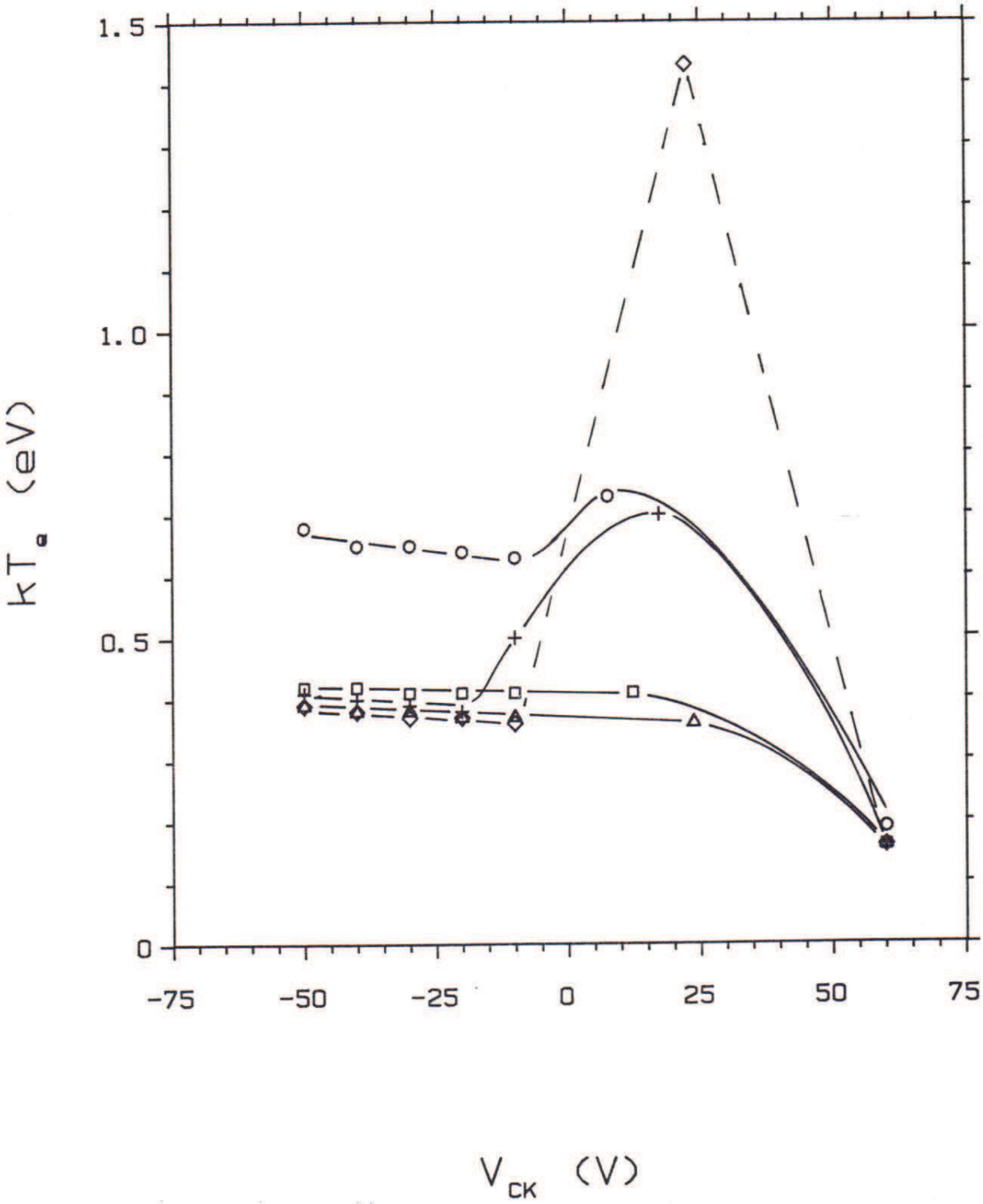


Figura 3.17 Temperatura electrònica del plasma de silà en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_C=0.06 i diferents pressions en μbar:
○ 2 □ 4 + 6 △ 9 ◇ 12

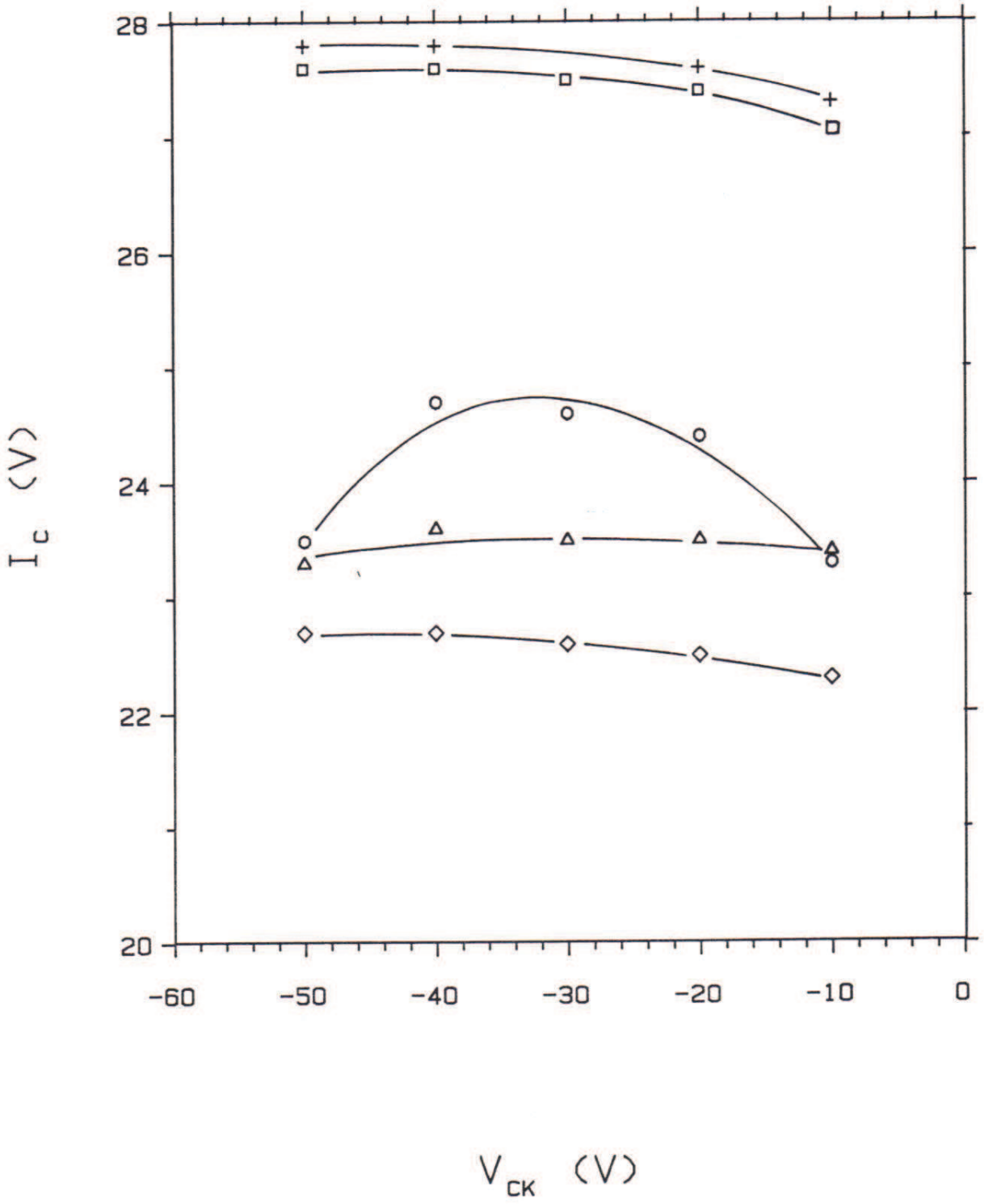


Figura 3.18 Intensitat de l'electrode de confinament per al plasma de silà en funció del potencial de l'electrode de confinament per a S_A/S_c=0.015 i diferents pressions en µbar:
○ 2 □ 4 + 6 △ 9 ◇ 12

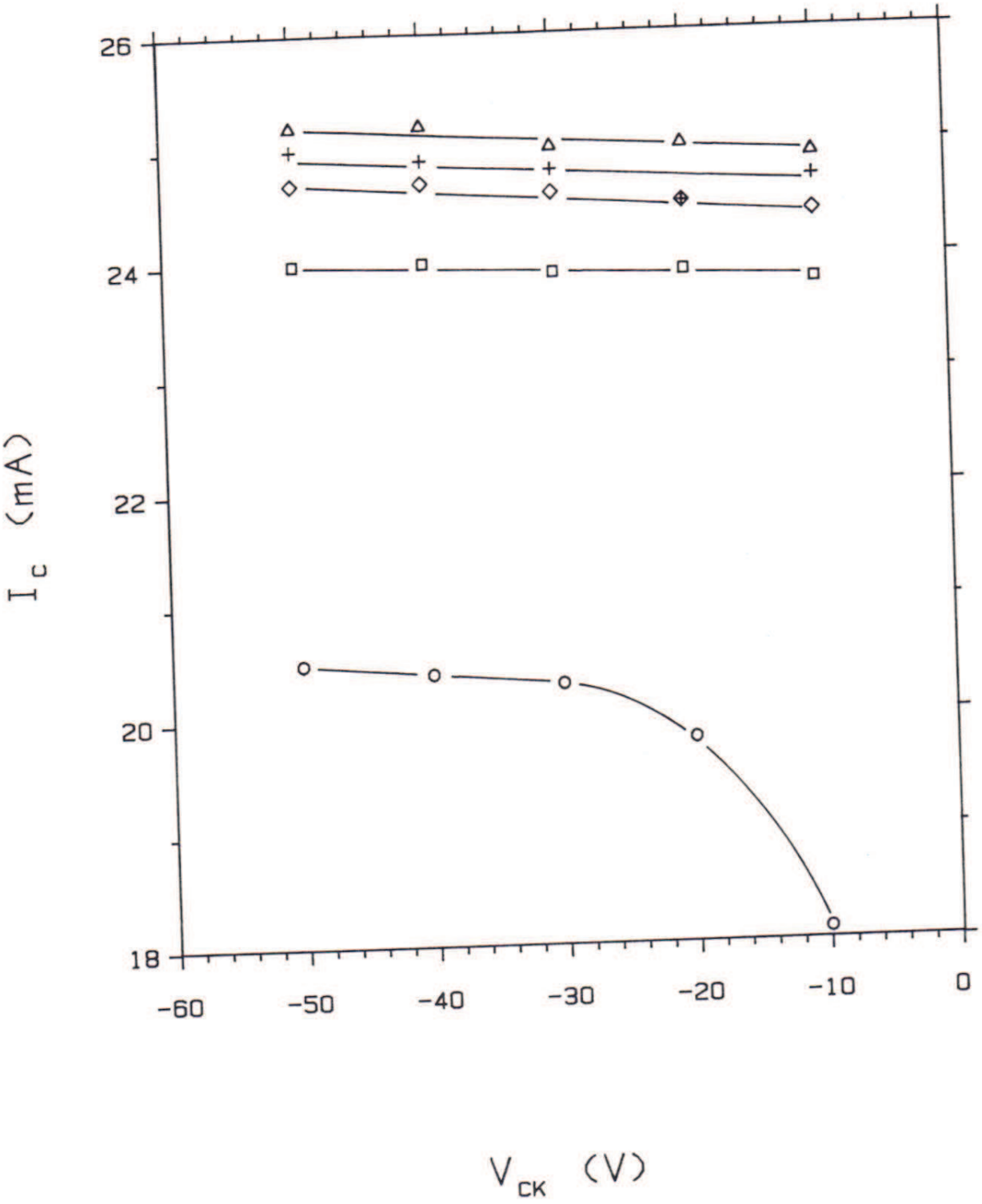


Figura 3.20 Intensitat de l'electrode de confinament per al plasma de silà en funció del potencial de l'electrode de confinament per a $S_A/S_C=0.06$ i diferents pressions en µbar:
O 2 □ 4 + 6 △ 9 ◇12

El potencial del plasma referit a l'ànode en funció de la intensitat d'electrons emesos pel càtode (I_K) es presenta a la figura 3.21, la qual mostra com el potencial del plasma s'acosta a zero quan augmenta el corrent d'electrons emesos pel càtode.

El potencial flotant referit a l'ànode en funció del corrent emés pel càtode (I_K) es presenta a la figura 3.22, la qual mostra com per a intensitats molt petites, el potencial flotant és més negatiu, mentre que a intensitats per sobre de 30 mA el potencial flotant es manté pràcticament constant.

La densitat del plasma de silà en funció del corrent d'electrons emés pel càtode (I_K) es presenta a la figura 3.23. S'observa que la densitat del plasma augmenta quan augmenta I_K .

La temperatura electrònica del plasma de silà en funció del corrent d'electrons emès pel càtode (I_K) es presenta a la figura 3.24, la qual mostra com la temperatura electrònica augment quan creix I_K. La concavitat d'aquesta dependència és de signe contrari a l'observada per a la densitat del plasma.

La intensitat del corrent captat per l'electrode de confinament (I_c) en funció del corrent emès pel càtode (I_K) es presenta a la figura 3.25, la qual mostra com I_c augmenta quan I_K augmenta, amb un comportament similar al de la densitat del plasma.

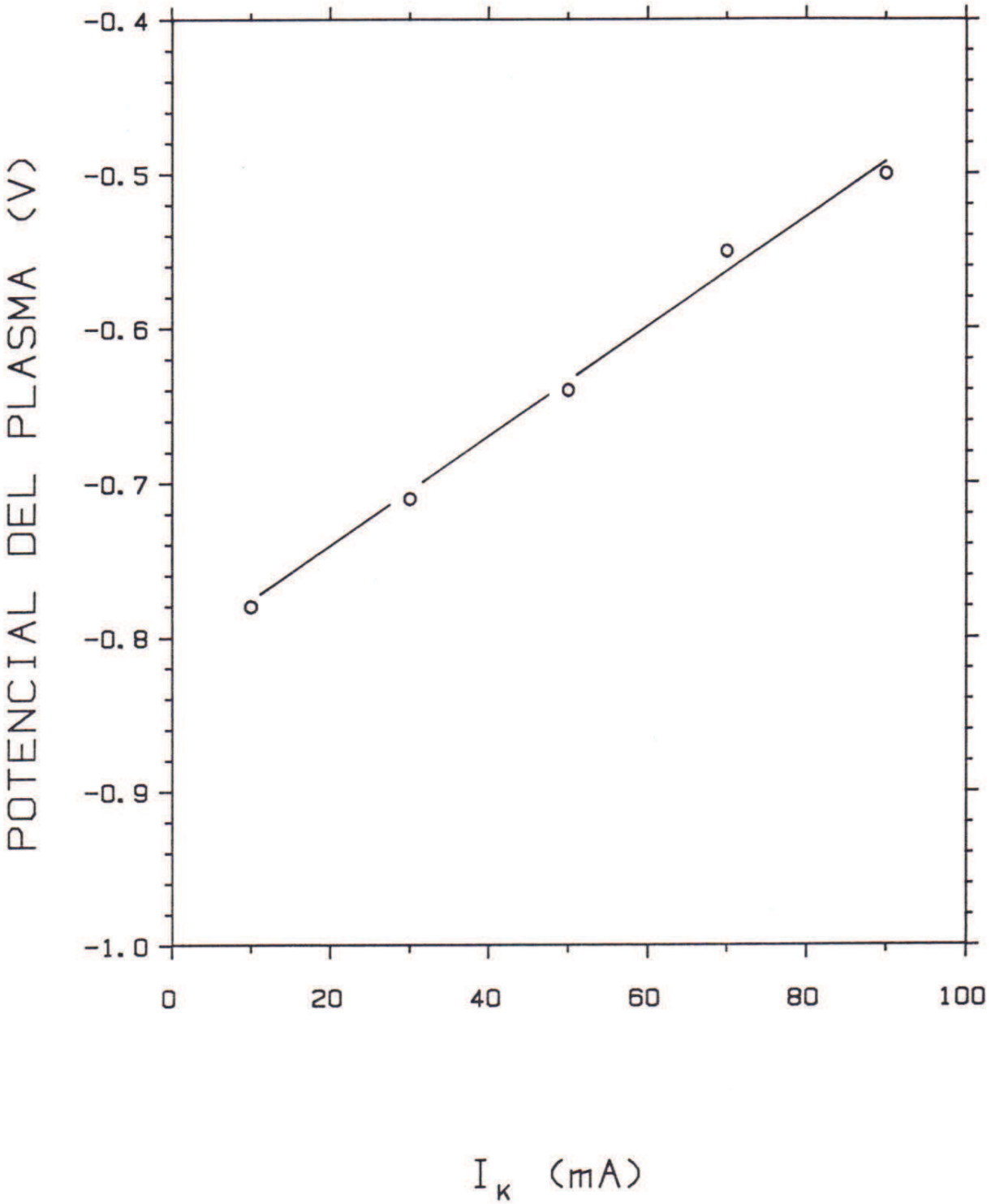


Figura 3.21 Potencial del plasma de silà referit a l'ànode en funció de la intensitat del càtode per a S_A/S_C=0.03 i P=2 µbar.

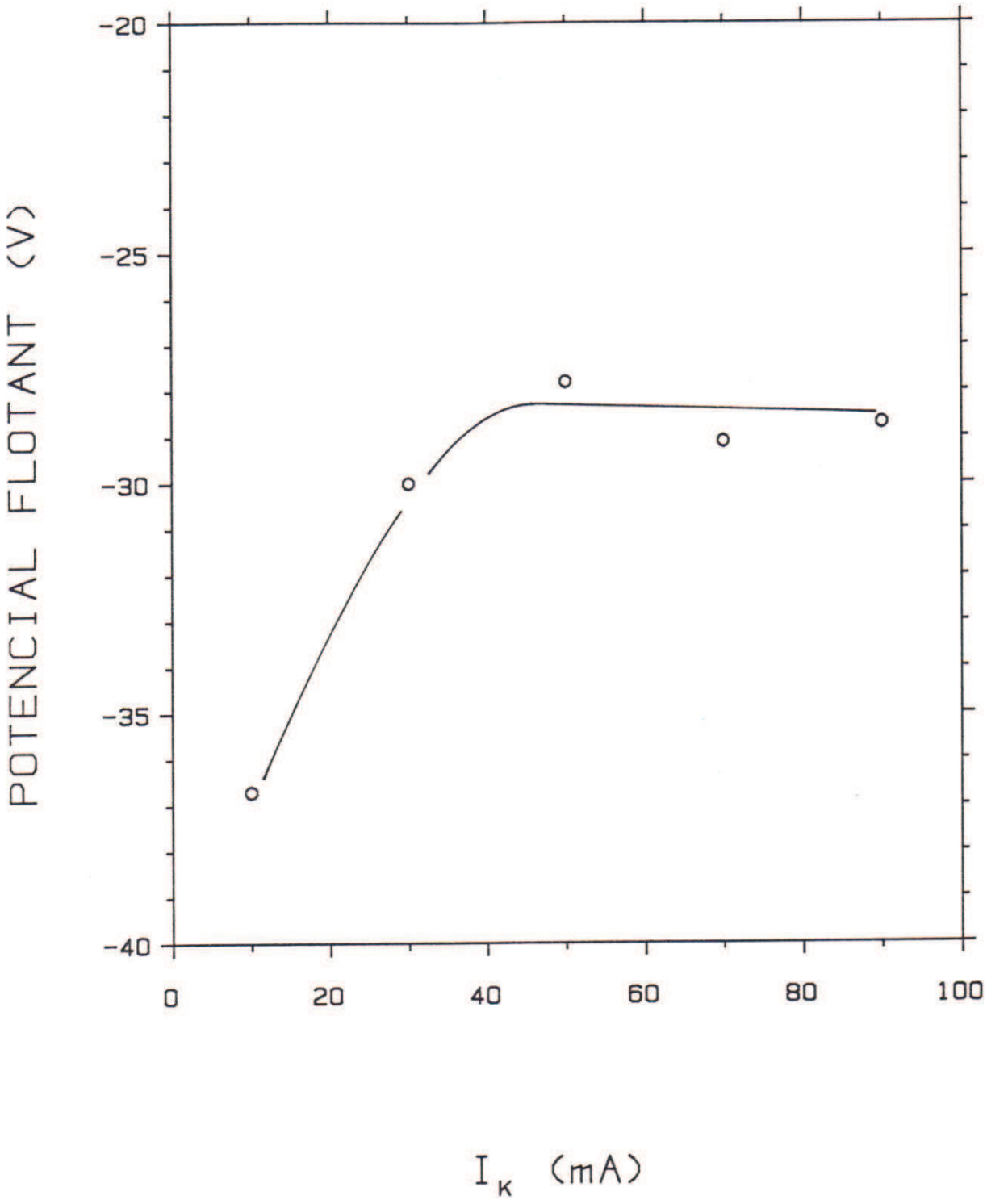


Figura 3.22 Potencial flotant del plasma de silà referit a l'ànode en funció de la intensitat del càtode per a S_A/S_C=0.03 i P=2 μbar.

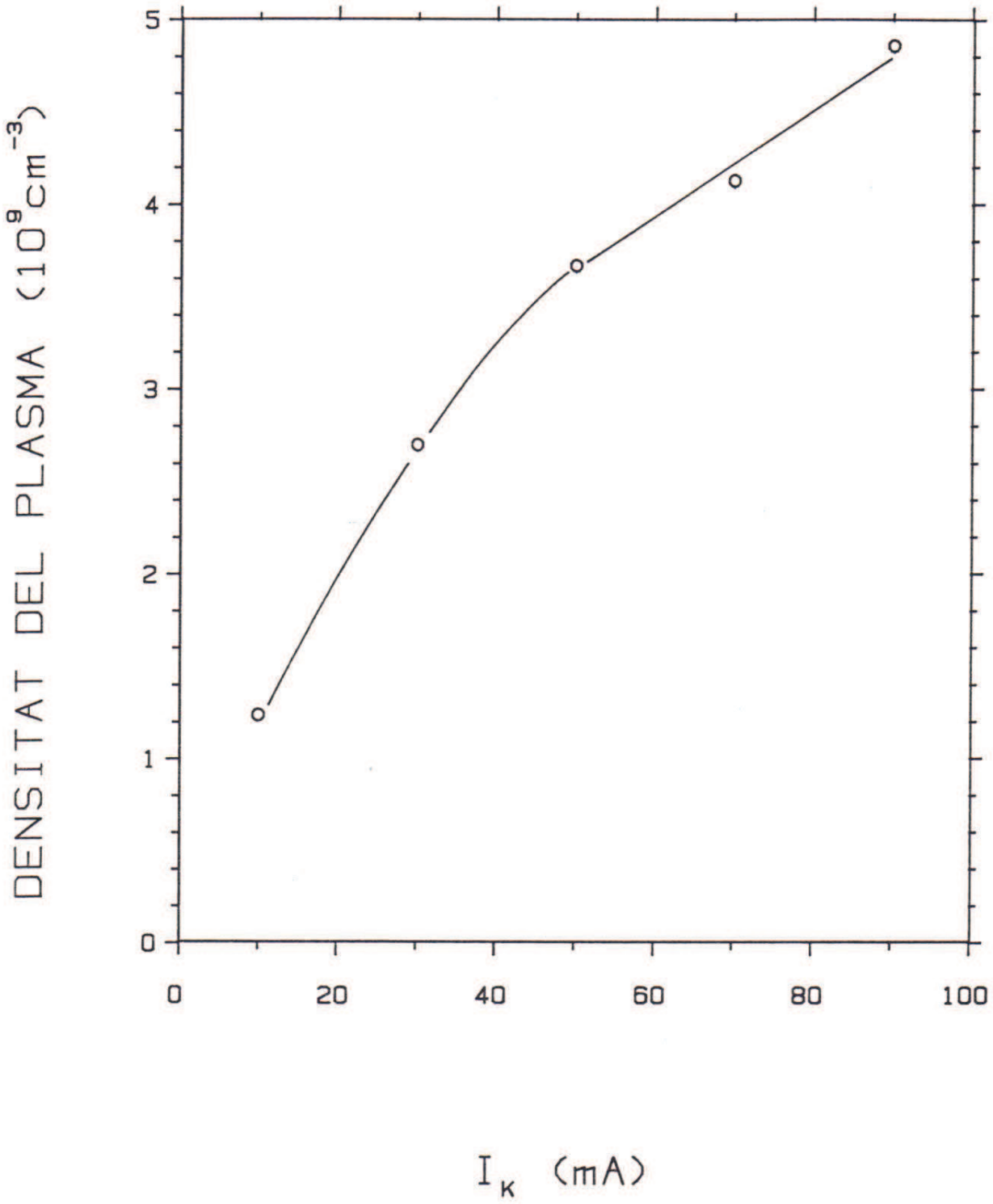


Figura 3.23 Densitat del plasma de silà en funció de la intensitat del càtode per a S_A/S_C=0.03 i P=2 µbar.

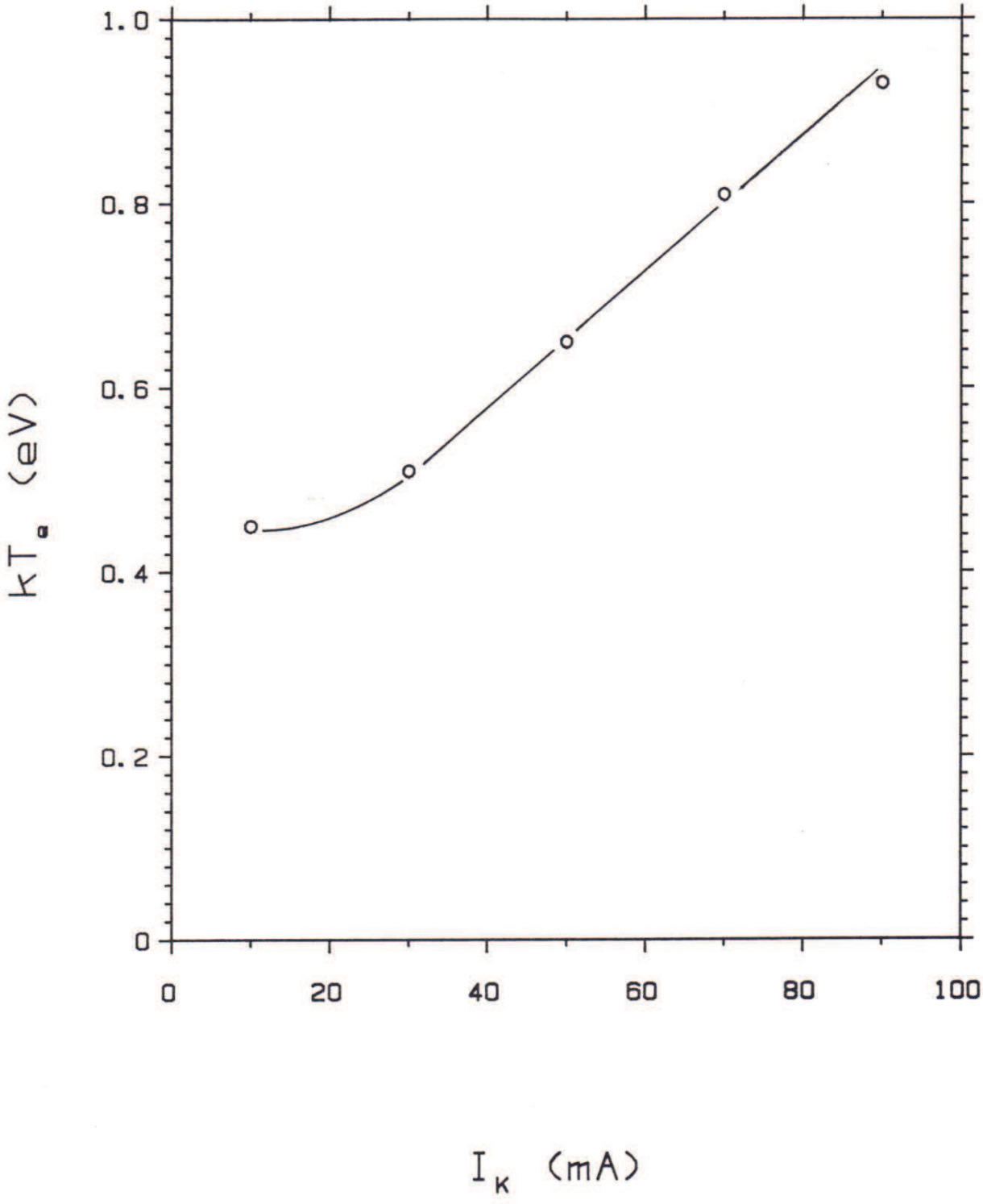


Figura 3.24 Temperatura electrònica del plasma de silà en funció de la intensitat del càtode per a $S_A/S_C=0.03$ i P=2 µbar.

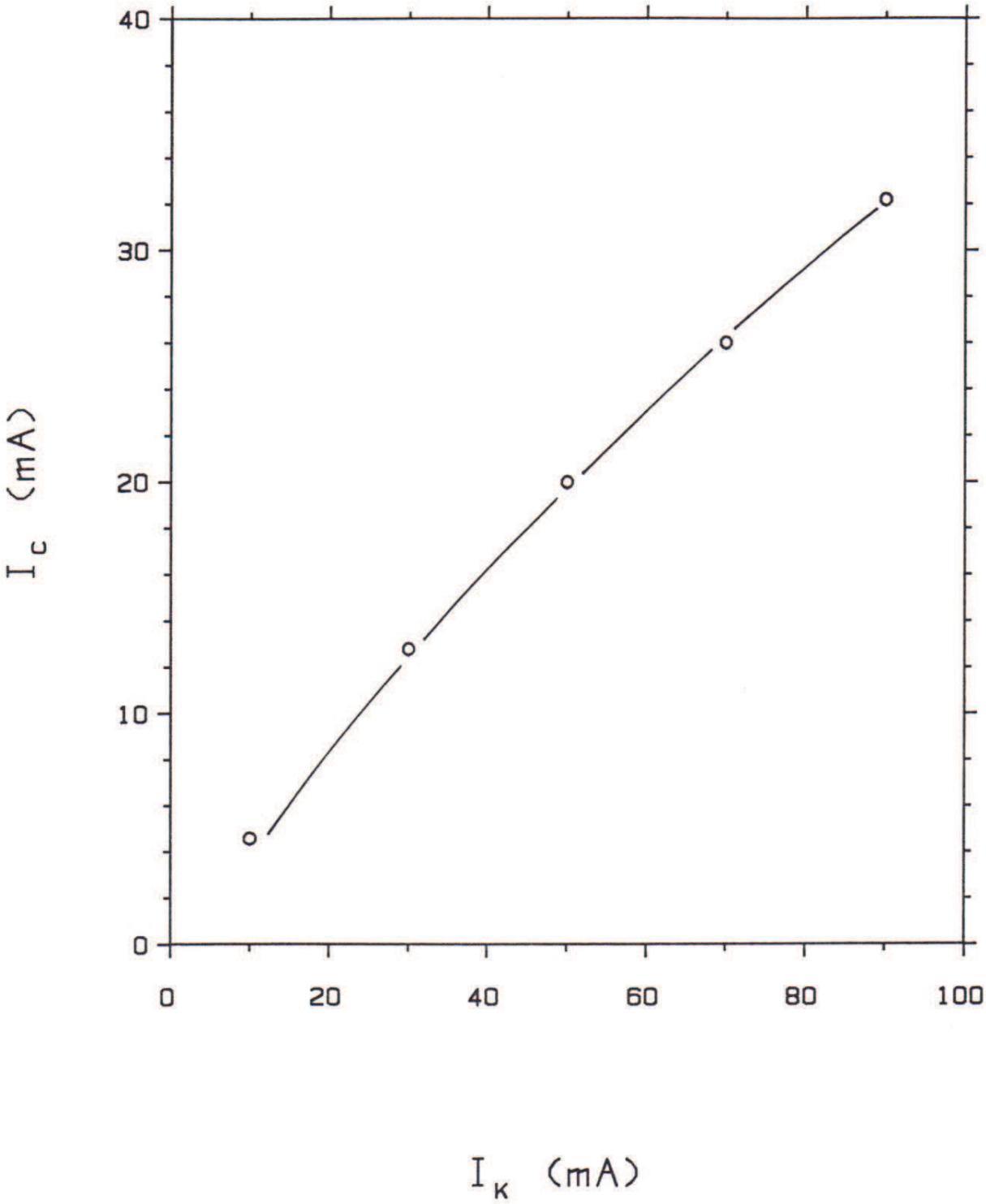


Figura 3.25 Intensitat de l'electrode de confinament del plasma de silà en funció de la intensitat del càtode per a $S_A/S_C=0.03$ i P=2 µbar.

3.5. Discussió dels resultats.

Tal com s'ha explicat a l'apartat § 2.4, els paràmetres del plasma depenen dels processos de pèrdua de l'energia dels electrons procedents del càtode així com de la recombinació que, en el nostre cas, té lloc principalment a les parets. Això és degut a que el procés de recombinació té una probabilitat pràcticament nul.la si no participa un tercer objecte que faciliti el compliment de les lleis de conservació. Aquest objecte tant pot ésser una paret com un àtom neutre, però amb les nostres densitats de neutres (pressions entre 1 i 12 µbar) la recombinació en el plasma és molt petita [37]. Per a una densitat i una temperatura electrònica donades, els processos de pèrdua dels electrons a les parets són els mateixos en el cas del plasma de silà que en el cas del plasma d'argó. Però els processos de pérdua d'energia dels electrons procedents del càtode depenen fortament del gas utilitzat i són els que expliquen les diferències observades entre el plasma de silà i el plasma d'argó.

Les analogies que apareixen entre els paràmetres del plasma obtinguts amb la descàrrega en argó o amb la descàrrega en silà es deuen, per tant, a la similitud entre els processos de pèrdua d'electrons a les parets del reactor. Les diferències es deuen en canvi als diferents espectres energètics de l'argó i del silà.

Aquesta diferència es manifesta clarament en els valors màxims de la pressió a la qual es poden mantenir enceses les descàrregues. Per al plasma d'argó i amb la geometria utilitzada es poden aconseguir descàrregues a pressions

superiors a 30 µbar, mentre que amb el plasma de silà resulta molt difícil superar els 15 µbar. Per entendre aquest comportament començarem explicant quin és el mecanisme que fa que el plasma s'apagui a pressions elevades. La densitat del plasma al llarg del reactor no és uniforme, sinó que és màxima prop del càtode i disminueix monòtonament al llarg de l'eix del reactor [20]. Aquesta dependència de la densitat del plasma en funció de la posició és deguda a que els electrons d'alta energia surten del càtode situat en un dels extrems del reactor i arriben a l'ànode on són col.lectats. Si la pressió és baixa, el fet d'estar prop de l'ànode no és important. Però, si la pressió creix, la població d'electrons d'alta energia és apreciablement menor a mesura que ens allunyem del càtode. Per tant, a mesura que augmenta la pressió, l'ànode està en contacte amb un plasma menys dens, i com a conseqüència pot ésser que l'ànode no pugui col.lectar un corrent suficient per a mantenir la condició de règim estacionari. En aquesta situació, el potencial del plasma es fa cada vegada més negatiu, produint una disminució de l'energia dels electrons procedents del càtode, i arribant a extingir-se la descàrrega.

S'ha observat que la temperatura electrònica és superior en el plasma d'argó que en el plasma de silà (tal com es comentarà a § 3.5.4). Això fa que, per a una mateixa densitat del plasma, el flux d'electrons que arriba a l'ànode per efecte de difusió sigui més important en el cas de l'argó que en el del silà i que, per tant, en el plasma d'argó es pugui mantenir la descàrrega a pressions menors que en el de silà.

Comentarem ara els diferents processos de frenat dels electrons d'alta energia procedents del filament i que són els determinants de les diferències entre el plasma de silà i el plasma d'argó. Per començar, l'energia mínima per a produir la ionització de l'argó és 15.8 eV [38], mentre que en el silà és 12.8 eV [39]. Aquests valors són prou similars com per que no es produeixin diferències importants en el comportament del plasma per aquest motiu. En canvi, a energies més baixes, les diferències entre els nivells energètics d'ambdós gasos són importants, ja que, en ésser el silà un gas molecular, existeix un nombre important d'estats vibracionals de baixa energia amb un mínim a 0.124 eV [39], notablement inferior al salt energètic existent entre l'estat electrònic fonamental de l'argó i el seu primer estat excitat, que és de 11.6 eV [38]. Per tant, les col.lisions elàstiques entre electrons i neutres, que són les que determinen la temperatura de la població electrònica, arriben a energies molt més petites en el cas de l'argó que en el del silà. Els estats d'excitació vibracional de la molècula de silà, no existents en els àtoms d'argó, produeixen la principal diferència entre les distribucions energètiques dels electrons del plasma de silà i del plasma argó.

3.5.1 Potencial del plasma.

El potencial del plasma de silà es comporta de manera molt similar a com ho fa el del plasma d'argò (§2.4.1). El potencial del plasma es situa prop del potencial de l'ànode, però, per a l'ànode de menor àrea, la densitat de corrent

d'electrons que capta ha d'ésser important, i a pressions elevades pot succeir que la densitat del plasma prop de l'ànode no sigui suficient. Sota aquestes condicions es produeix una disminució del potencial del plasma, que es fa més negatiu, i l'ànode capta un corrent electrònic de saturació. Aquest fenòmen succeeix a una pressió molt semblant tant en el plasma d'argó com en el de silà, de l'ordre de 6 µbar amb una relació d'àrees d'ànode i d'electrode de confinament de 0.015.

Per a comparar els resultats obtinguts amb el plasma de silà amb els corresponents amb plasma d'argó, cal tenir en compte les diferències que existeixen entre les descàrregues utilitzades en el plasma d'argó i en el de silà. En primer lloc, la intensitat d'electrons emesos pel càtode, de 100 mA per a l'argó, és de 50 mA per al silà. Aquesta diferència s'explica perquè, per a una mateixa temperatura del filament, les intensitats d'emissió del càtode obtingudes són més grans en el cas de l'argó que en el cas del silà. L'altre condició que s'ha variat és la diferència de potencial entre l'ànode i el càtode, que s'ha fixat per al silà a 60 V.

3.5.2. Potencial flotant.

La dependència del potencial flotant, tant respecte de la pressió com respecte del potencial de l'electrode de confinament, és similar a l'observada per al plasma d'argó. Aquesta analogia es fa més patent si es compara el potencial flotant amb el potencial del plasma (Figures 3.1, 3.2 i de

3.6 a 3.11 per al silà i figures 2.1, 2.2 i de 2.6 a 2.11 per a l'argó).

Això es pot entendre considerant, tal com s'ha dit a § 2.4.2, que el potencial flotant depèn de la zona d'altes energies de la població electrònica, i que aquesta població depèn dels processos de col.lisió inelàstics a energies de l'ordre de 15 eV, els quals no presenten grans diferències entre el silà i l'argó.

En estudiar el comportament del potencial flotant en funció de la intensitat de corrent d'electrons emesos pel càtode (I_K) s'observa que el potencial flotant creix quan augmenta I_K, estabilitzant-se a partir de 40 mA. No s'ha trobat una explicació d'aquest comportament i l'únic que es pot dir és que, quan la intensitat de càtode és menor, disminueix més, comparativament, el nombre de ions que el d'electrons d'alta energia.

§ 3.5.3 Densitat del plasma.

La densitat del plasma de silà presenta un comportament molt semblant al que s'ha descrit detalladament per al plasma d'argó, tant en les variacions de pressió com en les de potencial de confinament. El que destacarem en aquest apartat són les diferències que s'observen entre el dos plasmes.

En primer lloc, la important discontinuïtat en la densitat del plasma d'argó que s'observava a la figura 2.3 continua existint en el cas del plasma de silà (figura 3.3), però en aquest cas l'efecte no es fa tan evident. Recordem que la discontinuitat en la densitat del plasma s'ha

atribuït al salt en el potencial del plasma, el qual es fa molt negatiu quan augmenta la pressió en la descàrrega amb ànode petit. En disminuir el potencial del plasma, l'energia dels electrons procedents del càtode ($e(V_P-V_K)$) disminueix, produïnt un plasma menys dens. Aquest salt en el potencial per al plasma d'argó es produïa a una pressió de 6 μbar mentre que per al plasma de silà la pressió corresponent és de 9 μbar, tal com es pot veure a les figures 2.3 i 3.3 respectivament. En produir-se la discontinuïtat del potencial del plasma de silà en una zona en la qual la dependència de la densitat del plasma respecte la pressió és clarament decreixent (figura 3.3), la influència del brusc salt en la densitat del plasma no es nota tant com en el plasma d'argó (figura 2.3). Aquest efecte és purament casual, un ànode de menor àrea que el que s'ha utilitzat produiria la discontinuïtat del potencial de plasma a una pressió més baixa i la gràfica que s'obtindria per al plasma de silà seria molt similar a l'obtinguda per al plasma d'argó amb l'actual relació de superfícies 0.015.

També és destacable la diferència entre el plasma de silà en règim no confinat i el plasma d'argó. En el cas del plasma de silà l'efecte del confinament és més important que per al plasma d'argó, tal com es pot observar a les figures 2.3 i 3.3. Aquesta diferència no és tan espectacular com pot semblar en comparar aquestes figures, degut a que per al plasma d'argó s'ha pogut arribar a una pressió molt superior a l'aconseguida amb el plasma de silà.

En els experiments a diferents potencials de confinament per a relacions d'àrees d'ànode i d'electrode de confinament de 0.03 i 0.06 s'observa que les densitats del

plasma a la pressió de 12 μbar i electrode de confinament flotant o potencial de confinament moderat (V_{CK}=-10 V) són notablement inferiors a les del règim confinat, i similars a les del règim no confinat. Aquest descens també té la seva explicació en la forta disminució del potencial flotant en les condicions de descàrrega considerades.

La densitat del plasma augmenta quan augmenta la intensitat de corrent electrònic emès pel càtode. L'efecte és degut a l'increment de la ionització amb l'augment del flux d'ions d'alta energia procedents del càtode. La dependència de la densitat del plasma en funció de I_K es desvia lleugerament de la linealitat presentant una petita concavitat. Com que es pot suposar que l'augment de la ionització és lineal, aquest efecte es pot atribuir a que les pèrdues d'electrons als electrodes són més importants quan la densitat del plasma és elevada.

§ 3.5.4 Temperatura electrònica

La temperatura electrònica és el paràmetre del plasma de silà que presenta unes diferències més marcades respecte al plasma d'argó. A baixa pressió s'obtenen densitats del plasma importants tant en el plasma de silà com en el d'argó, però a pressions una mica més elevades el descens de la temperatura electrònica del plasma de silà és molt fort, de forma que a partir de 5 μbar la temperatura electrònica és de l'ordre de 0.4 eV en el cas confinat i de 0.16 eV en el cas no confinat, tal com s'observa a la figura 3.4.

Aquest comportament es pot atribuir a les diferències en el processos de col.lisió entre electrons i neutres que

es produeixen en ambdós tipus de plasmes. Tal com s'ha discutit a § 3.5 aquests processos són els que determinen la temperatura de quasi-equilibri de la població electrònica, que és molt diferent en el cas de l'argó o del silà. Mentre que el silà, en tenir una molècula amb 5 àtoms, poseeix un ampli espectre d'energies entre 0.124 eV per al mínim vibracional fins a prop de 15 eV per a les fragmentacions i ionitzacions, l'argó té un salt entre l'estat fonamental i el primer estat excitat de 11.6 eV.

Així doncs, els electrons en el plasma de silà poden perdre energia amb col.lisions inelàstiques amb els neutres a energies molt baixes, mentre que en el plasma d'argó això no pot passar i, com a conseqüència, la temperatura electrònica és inferior en el cas del plasma d'argó que en el del plasma de silà. A pressions molt baixes aquest efecte no és tan notable degut a que les col.lisions amb els neutres perden importància, guanyant-la relativament les col.lisions entre electrons.

Un altre fet que és interessant de destacar és que la temperatura electrònica i la densitat del plasma augmenten quan s'incrementa el corrent d'electrons emès pel càtode (figures 3.23 i 3.24), mentre que a la zona de baixes pressions (fins a 6 μbar) la temperatura electrònica disminueix i la densitat del plasma augmenta quan s'incrementa la pressió (figures 3.3 i 3.4). Aquest comportament invers es pot atribuir al fet que els increments de la pressió produeixen un augment de la ionització com a conseqüència de l'augment de la probabilitat de col.lisió entre electró i neutre. Aquest augment de la ionització produeix una pèrdua d'energia més

gran per a la població electrònica, disminuint així la temperatura electrònica.

§ 3.5.5. Intensitat de corrent captat per l'electrode de confinament.

El corrent captat per l'electrode de confinament (Ic) està constituït fonamentalment pels ions que procedents del plasma arriben a l'electrode de confinament. Com que el plasma és neutre, el corrent que arriba al límit de la zona de càrrega d'espai és fonamentalment un corrent de difusió, i la intensitat del corrent iònic captat dependrà de la densitat del plasma i de la temperatura dels ions, que és de l'ordre de la dels neutres. El corrent d'ions que arriba al límit de la zona de càrrega d'espai és captat per una diferència de potencial important ($\geq$70 V) que fa que tots els ions que hi arriben siguin accelerats cap a l'electrode de confinament. Per tant, és a la zona de càrrega d'espai on els ions agafen l'energia amb la qual envesteixen contra la paret.

En aquestes condicions el corrent d'electrons és proporcional a la densitat del plasma, però, com que la densitat del plasma no és uniforme sinó que disminueix a mesura que ens allunyem del càtode, el corrent total captat per l'electrode de confinament és la integral de la densitat de corrent iònic per a tota la superfície de l'electrode de confinament. En canvi, les mesures fetes amb la sonda de Langmuir que es presenten a les figures 3.3, 3.12, 3.13, 3.14 i 3.23 donen una mesura local de la densitat del plasma. Així s'entén que la densitat del plasma en funció de

la pressió que es mostra a la figura 3.3 presenti un màxim prop de 5 μbar, mentre que la intensitat de l'electrode de confinament en les mateixes condicions tendeixi a un valor estabilitzat. Per a l'ànode de menor àrea la situació és diferent, existint una apreciable disminució de Ic, degut a la forta variació en el potencial de plasma que ja ha estat comentada anteriorment. Aquest comportament és degut a que, a mesura que augmenta la pressió, la densitat del plasma és més gran prop del càtode i es fa menor en allunyar-nos. La forta densitat del plasma que s'estableix al costat del càtode a pressions altes fa que el corrent captat per tota la superfície de l'electrode de confinament es mantingui elevat mentre que la densitat del plasma mesurada al centre del reactor disminueixi si augmenta la pressió.

A la figura 3.25 es pot observar com Iκ mostra una dependència quasi lineal amb la intensitat d'electrons emesos pel càtode i la desviació respecte a la linealitat és similar a l'observada en la densitat del plasma.

Per tal que sigui vàlida la proporcionalitat del corrent captat per l'electrode de confinament amb la densitat del plasma, cal suposar que la composició química del plasma es manté constant. En efecte, en el càlcul del corrent de difusió que arriba a l'electrode de confinament intervé també la massa dels ions que formen el plasma. En el cas del plasma de silà existeixen dues masses molt diferents, depenent de que el radical contingui un àtom de silici (m≈30 u.a.) o de que només es tracti de l'ió hidrogen, atòmic o molecular (m≈1). Així doncs, si les poblacions relatives dels dos tipus d'ions no es mantenen, el corrent captat per l'electrode de confinament no serà

proporcional a la densitat del plasma. Si el flux d'entrada del silà és més gran, per a una determinada pressió, augmenta la proporció relativa de radicals amb silici respecte als que només contenen hidrogen. En les nostres condicions no hi ha grans diferències en el flux utilitzat per a totes les descàrregues, però en sistemes que funcionin en unes altres condicions els resultats podrien ésser molt diferents. Així mateix, un augment de la potència de la descàrrega tendeix a augmentar la proporció de radicals que contenen àtoms de silici respecte als que només contenen àtoms d'hidrogen.

3.6 Aplicacions del plasma de silà amb càtode calent i confinament electrostàtic

A la vista dels resultats de les mesures realitzades amb la sonda de Langmuir anem a discutir la utilitat del plasma de silà produït per una descàrrega en corrent continu, amb càtode calent i confinament electrostàtic. Per això, presentarem primer las característiques dels plasmes que tenen interès per al dipòsit de làmines primes de silici amorf hidrogenat (a-Si:H).

Moltes reaccions químiques que presenten una energia d'activació elevada es poden produir en els plasmes a temperatures moderades ja que l'activació, que en altres condicions hauria de produir-se tèrmicament, és proporcionada pels electrons d'alta energia que formen part del plasma. Amb energies electròniques moderades, com les utilitzades en els nostres experiments, n'hi ha prou per activar pràcticament qualsevol reacció química. Per tant,

els plasmes permeten sintetitzar materials que en altres condicions serien molt díficils d'obtenir.

Les condicions de creixement d'una capa prima són molt diferents si la descomposició del silà està activada tèrmicament o mitjançant els electrons del plasma. En el primer cas són indispensables temperatures molt elevades, les quals produeixen la sortida de l'hidrogen amb el corresponent augment de defectes en el material com a conseqüència dels enllaços no saturats. En el dipòsit amb tècniques de plasma, la temperatura del substrat es pot regular amb independència, ja que no és un factor determinant en la descomposició del silà. Així es pot regular la temperatura del substrat per obtenir les millors propietats estructurals i d'incorporació d'hidrogen en la capa. A la tècnica de la descomposició tèrmica s'ha intentat d'eliminar aquests inconvenients utilitzant disilà (Si_2H_6) o mitjançant l'anomenada "homo-CVD" [40,41].

Per altre part, els processos que tenen lloc a la superfície durant el creixement de la capa influeixen notablement en les característiques del material obtingut [42]. Per discutir una mica aquesta influència presentarem una visió simplificada del creixement de la capa. Els radicals i ions actius procedents del plasma arriben a la superfície en creixement i s'enllacen, ja que, tant els radicals com la superfície, són enormement reactius. Però l'entorn d'enllaç obtingut en aquestes condicions no sól produir capes amb bones característiques, ja que pot deixar enllaços no saturats i donar lloc a làmines poc denses, tal com s'observa en les làmines crescudes a temperatures baixes. Per aconseguir un bon material és necessari

proporcionar als radicals que ja estan enllaçats a la superfície una certa mobilitat superficial, que permet que minimitzin la seva energia disminuint la probabilitat que quedin enllaços no saturats. Si el silici estigués sol, la saturació de la majoria d'enllaços necessàriament portaria a una estructura cristal.lina, les temperatures de creixement haurien d'ésser molt superiors i per aconseguir un bon material s'hauria de fer créixer sobre substrat de silici cristal.lí. Aquest procediment no és res més que la tècnica d'epitàxia. En el creixement del silici amorf hidrogenat, l'hidrogen satura els enllaços a temperatures de substrat notablement inferiors a les necessàries per al creixement epitaxial.

En el creixement de làmines de a-Si:H encara existeix però un efecte que resulta particularment important per a regular les condicions de creixement, consisteix en el bombardeig iònic que pateix la capa i que es tradueix en un increment de la mobilitat en superfície de les espècies reactives. El bombardeig iònic afavoreix el creixement de material compacte i amb bones condicions. Aquest procés es produeix per la transferència directa de moment entre els ions i els àtoms de la superfície i no té perquè ésser equivalent a la mobilitat superficial produïda per activació tèrmica. Encara que un bombardeig iònic moderat afavoreix la saturació dels enllaços en augmentar la mobilitat superficial de les espècies reactives, un bombardeig a energies massa elevades pot ésser perjudicial, ja que produeix implantació d'ions, els quals poden produir defectes en zones del material per sota de la superfície de creixement. En aquestes condicions s'arriba a fer créixer

material de característiques microcristal.lines [43-46].

Considerem ara les condicions en què es realitza la descàrrega en el cas del plasma amb corrent continu, càtode calent i confinament electrostàtic, comparant-les amb les condicions existents en un plasma DC automantingut o un plasma RF, que són els més utilitzats actualment per al dipòsit de silici amorf hidrogenat.

En primer lloc, la població d'ions i radicals reactius es crea en fase gas. Aquests radicals són els responsables del creixement de la capa. La proporció dels diferents radicals depèn principalment de l'energia dels electrons que produeixen la ionització i de la pressió a què es treballi. Amb la descàrrega utilitzada es poden fer créixer làmines en un rang de pressions diferent de l'habitual en els reactors usuals, els quals funcionen a pressions entre 50 µbar i 2 mbar, mentre que el nostre reactor permet treballar a pressions entre 1 i 12 µbar en règim quasi molecular. En els reactors que treballen a pressions properes a 1 mbar és important evitar una excessiva polimerització dels radicals, la qual dóna lloc a làmines de característiques elèctriques dolentes [15]. A les pressions usuals de la descàrrega que hem utilitzat, el fenòmen de polimerització no es produeix mai, evitant problemes en el creixement de material de bones característiques. A part d'aquest avantatge, el fet de treballar a baixa pressió presenta l'inconvenient de tendir a produir un bombardeig iònic d'energia excessiva i una velocitat de creixement petita. Degut a les especials característiques de la descàrrega utilitzada, aquests possibles inconvenients no s'han presentat en el nostre cas. Aquestes qüestions es dicutiran més detalladament en el

capítol 6.

Des del punt de vista del dipòsit de làmines, l'avantatge fonamental d'aquest tipus de descàrrega consisteix en la possibilitat de regular independentment el flux dels electrons que creen el plasma i també la seva energia. Els potencials queden ben determinats produint un bombardeig iònic controlat, principalment adequant la relació d'àrees entre ànode i electrode de confinament. També és important l'efecte del confinament electrostàtic, que amb un procediment molt simple permet augmentar la densitat del plasma en un factor superior a 5 respecte al règim no confinat a pressions de l'ordre de 2 µbar. S'aconsegueix un increment de la densitat del plasma comparable a l'aconseguit amb confinament multipolar magnètic [47].

Tal com s'ha discutit, el bombardeig iònic de les làmines és important en el control del procés de dipòsit. Per comprendre millor l'efecte del bombardeig iònic, en el capítol 5 es presentaran les dades obtingudes amb un analitzador d'energia iònica. Es farà també referència a la cinètica de creixement per a diferents pressions amb plasma confinat.

TAULA 3.1 Paràmetres del plasma de silà mesurats amb la sonda de Langmuir per a diferents pressions. Per a tots ells V_{AK}= 60 V, I_K= 50 mA, T_S= 300°C

P (μbar)	S_A/S_C	V_{CK} (V)	N_e ($10^9 cm^{-3}$)	T_e (eV)	V_P (V)	V_F (V)	I_C (mA)
1.2	0.015	-30	2.87	0.78	-0.07	-33.7	18.4
2	0.015	-30	3.89	1.06	-1.14	-26.7	24.6
4	0.015	-30	4.63	0.55	-0.99	-17.1	27.5
6	0.015	-30	4.39	0.80	-0.94	-17.4	27.6
9	0.015	-30	3.14	1.12	-16.7	-24.7	23.5
12	0.015	-30	2.66	0.83	-12.5	-21.9	22.7
1.2	0.03	-30	2.64	1.27	-1.2	-36.1	17.3
2	0.03	-30	3.67	0.74	-1.0	-24.9	21.6
4	0.03	-30	4.72	0.46	-1.4	-16.5	25.0
6	0.03	-30	4.78	0.41	-1.55	-11.9	25.5
9	0.03	-30	4.21	0.39	-1.70	-9.7	24.4
12	0.03	-30	3.81	0.38	-1.98	-9.7	24.6
1.2	0.06	-30	2.52	1.03	0.14	-34.9	16.5
2	0.06	-30	3.28	0.65	0.46	-11.9	20.3
4	0.06	-30	4.92	0.41	0.17	-7.2	23.9
6	0.06	-30	5.14	0.39	0.08	-6.0	24.8
9	0.06	-30	4.72	0.38	0.04	-5.1	25.0
12	0.06	-30	4.20	0.37	-0.21	-4.8	24.7
1.2	0.03	60	0.40	0.47	0.35	-11.6	
2	0.03	60	0.60	0.19	0.20	-6.0	
4	0.03	60	0.73	0.16	0.25	-3.0	
6	0.03	60	0.78	0.16	0.30	-1.5	
9	0.03	60	0.79	0.16	0.50	-0.97	
12	0.03	60	0.90	0.16	0.65	-0.50	

Taula 3.2 Paràmetres del plasma de silà mesurats amb la sonda de Langmuir per a diferents potencials de confinament i diferents pressions.(V_{AK}= 60 V, I_K= 50 mA, Ts= 300°C, S_A/S_C= 0.015)

V_{CK} (V)	P (μbar)	N_e ($10^9 cm^{-3}$)	T_e (eV)	V_P (V)	V_F (V)	I_C (mA)
-50	2	3.96	1.06	-1.44	-27.4	23.5
-40	2	3.96	1.14	-1.13	-30.7	24.7
-30	2	3.89	1.06	-1.14	-26.7	24.6
-20	2	3.86	1.03	-1.13	-26.0	24.4
-10	2	3.80	1.03	-1.07	-25.6	23.3
5.9	2	3.68	1.26	-1.01	-23.6	0
60	2	0.60	0.19	0.20	-6	
-50	4	4.70	0.57	-1.14	-19.0	27.6
-40	4	4.76	0.56	-1.05	-18.0	27.6
-30	4	4.64	0.55	-0.99	-17.1	27.5
-20	4	4.55	0.55	-0.98	-16.2	27.4
-10	4	4.48	0.54	-0.96	-15.7	27.1
12.9	4	4.45	0.55	-1.06	-14.5	0
60	4	0.73	0.16	0.25	-3.0	
-50	6	4.59	0.53	-0.98	-28.1	27.8
-40	6	4.52	0.51	-0.98	-20.4	27.8
-30	6	4.41	0.50	-0.96	-17.4	27.7
-20	6	4.33	0.48	-0.94	-16.6	27.6
-10	6	4.27	0.46	-1.03	-14.6	27.3
8.9	6	3.22	0.97	-17.7	-26.6	0
60	6	0.78	0.16	0.30	-1.5	
-50	9	3.24	1.02	-15.4	-27.8	23.3
-40	9	3.51	1.15	-15.4	-26.6	23.6
-30	9	3.12	1.12	-15.5	-24.7	23.5
-20	9	3.05	1.05	-16.7	-24.1	23.5
-10	9	3.19	1.25	-15.2	-23.4	23.4
15.3	9	3.00	0.57	-13.8	-20.2	0
60	9	0.79	0.16	0.50	-0.97	
-50	12	2.82	1.00	-12.7	-26.0	22.7
-40	12	2.66	0.80	-12.9	-24.0	22.7
-30	12	2.66	0.83	-12.5	-21.9	22.6
-20	12	2.77	0.87	-12.9	-20.9	22.5
-10	12	2.55	0.83	-13.1	-20.6	22.3
19.5	12	2.37	1.02	-12.2	-18.3	0
60	12	0.90	0.16	0.65	-0.50	

Taula 3.3 Paràmetres del plasma de silà mesurats amb la sonda de Langmuir per a diferents potencials de confinament i diferents pressions. (V_{AK}= 60 V, I_K = 50 mA, T_e= 300°C, S_A/S_C= 0.03)

V_{CK} (V)	P (μbar)	N_e ($10^9 cm^{-3}$)	T_e (eV)	V_P (V)	V_F (V)	I_C (mA)
-50	2	3.76	0.76	-1.11	-27.2	21.6
-40	2	3.70	0.75	-1.03	-26.0	21.8
-30	2	3.67	0.74	-1.01	-24.9	21.6
-20	2	3.66	0.73	-1.02	-24.8	21.4
-10	2	3.56	0.73	-1.02	-24.8	20.2
4.5	2	3.38	0.78	-0.98	-24.7	0
60	2	0.60	0.19	0.20	-6.0	
-50	4	4.89	0.46	-1.44	-17.2	25
-40	4	4.79	0.45	-1.44	-17.6	25
-30	4	4.73	0.46	-1.42	-16.5	25
-20	4	4.71	0.45	-1.37	-15.6	25
-10	4	4.69	0.44	-1.37	-15.2	24.8
13.6	4	4.92	0.43	-1.38	-15.1	0
60	4	0.73	0.16	0.25	-3.0	
-50	6	4.88	0.42	-1.55	-13.9	25.9
-40	6	4.85	0.41	-1.55	-12.8	25.6
-30	6	4.78	0.41	-1.55	-11.9	25.5
-20	6	4.81	0.40	-1.54	-11.5	25.4
-10	6	4.76	0.39	-1.54	-10.8	25.3
18.2	6	4.27	0.39	-1.55	-10.8	0
60	6	0.78	0.16	0.30	-1.5	
-50	9	4.31	0.41	-1.72	-12.3	25.5
-40	9	4.25	0.39	-1.71	-10.5	25.5
-30	9	4.22	0.39	-1.71	-9.7	25.4
-20	9	4.19	0.38	-1.71	-8.9	25.2
-10	9	4.11	0.38	-1.70	-8.5	25.0
22.3	9	3.57	0.38	-1.78	-8.1	0
60	9	0.79	0.16	0.50	-0.97	
-50	12	3.84	0.41	-1.99	-11.8	24.8
-40	12	3.84	0.39	-1.98	-11.0	24.8
-30	12	3.82	0.38	-1.98	-9.7	24.7
-20	12	3.75	0.38	-1.98	-9.2	24.5
-10	12	1.13	2.21	-18.0	-27.7	20.4
60	12	0.90	0.16	0.65	-0.50	

Taula 3.4 Paràmetres del plasma de silà mesurats amb la sonda de Langmuir per a diferents potencials de confinament i diferents pressions.(V_{AK}= 60 V, I_K = 50 mA, T_e= 300°C, S_A/S_C= 0.06)

V_{CK} (V)	P (μbar)	N_e ($10^9 cm^{-3}$)	T_e (eV)	V_P (V)	V_F (V)	I_C (mA)
-50	2	3.21	0.68	0.48	-12.2	20.5
-40	2	3.14	0.65	0.43	-11.6	20.4
-30	2	3.11	0.65	0.46	-11.9	20.3
-20	2	3.16	0.64	0.49	-12.2	19.8
-10	2	3.17	0.63	0.52	-13.0	18.1
7.6	2	3.03	0.73	0.82	-13.6	0
60	2	0.60	0.19	0.20	-6.0	
-50	4	4.62	0.42	0.18	-6.4	24.0
-40	4	4.46	0.42	0.17	-7.1	24.0
-30	4	4.65	0.41	0.17	-7.1	23.9
-20	4	4.59	0.41	0.19	-6.7	23.9
-10	4	4.45	0.41	0.18	-6.9	23.8
12.3	4	4.61	0.41	0.18	-8.0	0
60	4	0.73	0.16	0.25	-3.0	
-50	6	4.70	0.41	0.08	-6.9	25.0
-40	6	5.01	0.40	0.09	-6.5	25.0
-30	6	4.86	0.39	0.08	-6.0	24.8
-20	6	4.95	0.38	0.09	-5.5	24.5
-10	6	4.85	0.50	0.10	-5.9	24.7
17.3	6	4.89	0.70	0.09	-6.0	0
60	6	0.78	0.16	0.30	-1.5	
-50	9	4.52	0.39	0.03	-5.6	25.2
-40	9	4.23	0.38	0.02	-5.3	25.2
-30	9	4.46	0.38	0.04	-5.07	25.0
-20	9	4.55	0.37	0.04	-4.9	25.0
-10	9	4.45	0.37	0.04	-4.7	24.9
23.7	9	4.19	0.36	-0.04	-4.8	0
60	9	0.79	0.16	0.50	-0.97	
-50	12	3.99	0.39	-0.23	-5.51	24.7
-40	12	3.74	0.38	-0.24	-5.08	24.7
-30	12	3.97	0.37	-0.21	-4.83	24.6
-20	12	4.00	0.37	-0.17	-4.71	24.5
-10	12	3.97	0.36	-0.17	-4.63	24.4
22.5	12	1.77	1.43	-15.1	-22.4	0
60	12	0.90	0.16	0.65	-0.5	

Taula 3.5 Paràmetres del plasma de silà mesurats amb la sonda de Langmuir per a diferents intensitats de descàrrega. (P= 2 μbar, V_{AK}= 60 V, V_{CK}= -30 V, Ts= 300°C)

I_K (mA)	Ne ($10^9 cm^{-3}$)	Te (eV)	V_P (V)	V_F (V)	Ic (mA)
10	1.24	0.45	-0.78	-36.7	4.6
30	2.70	0.51	-0.71	-30.0	12.8
50	3.67	0.65	-0.64	-27.8	20.0
70	4.13	0.81	-0.55	-29.1	26.0
90	4.86	0.93	-0.50	-28.7	32.2

Capítol 4.

DISTRIBUCIÓ ENERGÈTICA DELS ELECTRONS

4.1. Introducció.

En els capítols 2 i 3 s'han presentat certs resultats que són incompatibles amb la hipòtesi d'una distribució maxwel.liana de la densitat d'electrons en funció de l'energia. El resultat més destacable és que les mesures del potencial flotant, sobretot en el cas confinat, són molt més negatives del que correspondria si les distribucions energètiques dels electrons fossin maxwel.lianes.

Una possible explicació d'aquest fet és l'existència d'una població minoritària d'electrons, la qual podem suposar maxwel.liana, però amb una temperatura electrònica més gran i una densitat més petita que la població majoritària. Aquesta població produiria un augment considerable de la densitat electrònica en la zona d'altes energies.

L'existència d'aquesta població es pot posar de manifest a la figura 4.1 on es mostra la representació logarítmica del corrent d'electrons captat per la sonda en funció del potencial aplicat a la sonda. S'hi observen tres zones rectes que podem interpretar com la suma de tres distribucions maxwel.lianes amb diferents temperatures. Aquesta situació implica la no acceptació de l'equilibri entre els electrons i l'existència d'una situació de quasi-equilibri en la població electrònica.

L'existència de poblacions electròniques d'alta energia en un plasma de silà produït per una descàrrega en corrent continu, amb càtode calent i confinament multipolar magnètic ha estat posada de manifest per Perrin et al. [36].

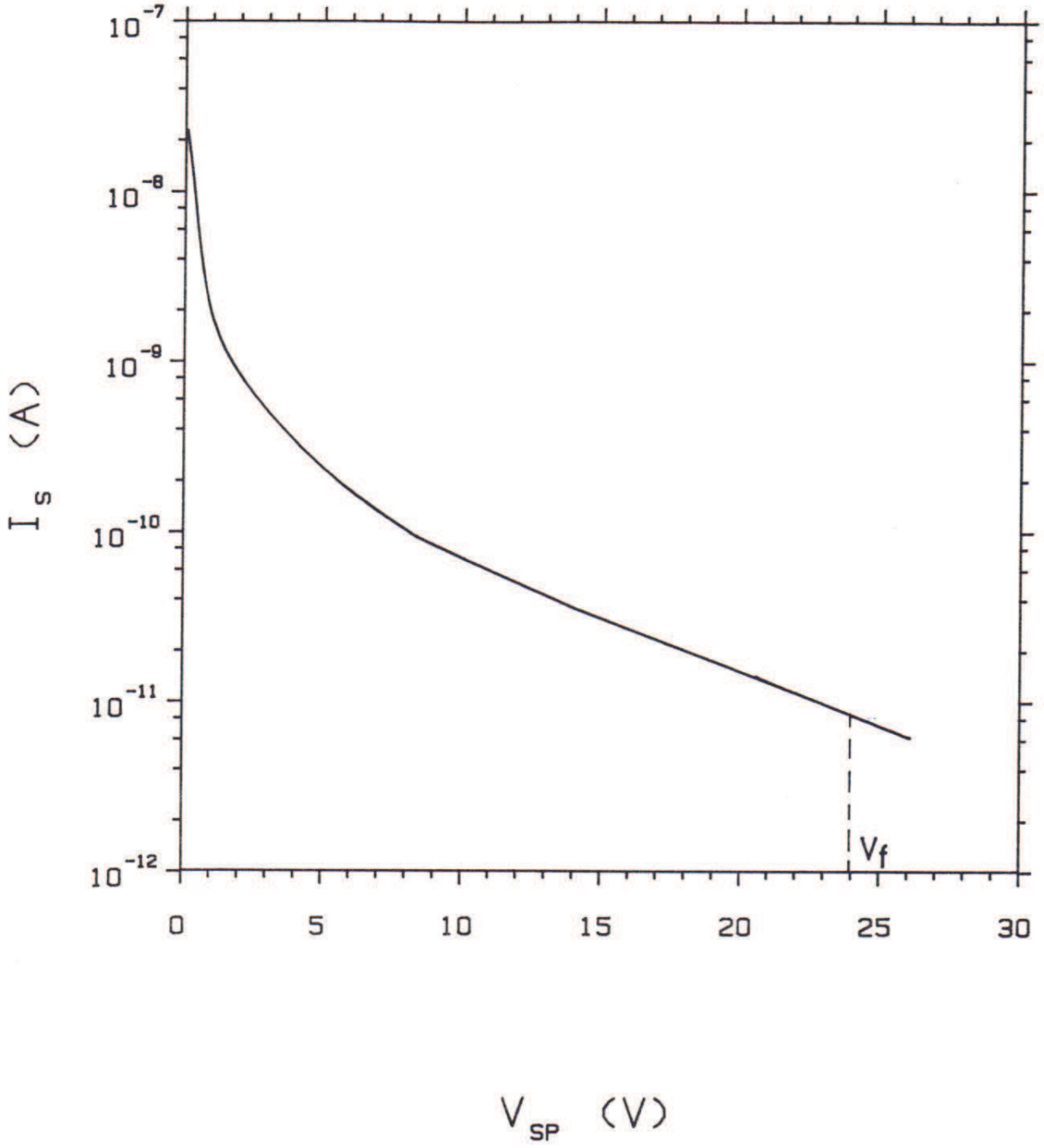


Figura 4.1 Intensitat de corrent electrònic captat per la sonda en funció del potencial de la sonda referit al plasma. (Silà a P=2μbar, I_K= 50 mA, V_{CK}=-30 V, S_A/S_C=0.03)

En aquest capítol es presenten les mesures de la densitat electrònica en funció de l'energia realitzades amb la sonda de Langmuir. El mètode utilitzat es basa en suposar una distribució isotròpica de les velocitats electròniques i es presenta en el proper apartat.

4.2 Anàlisi de la densitat electrònica en funció de l'energia.

El tractament que es presenta va ésser utilitzat per primera vegada per Druyvestein [23,48-51]. Suposant una funció de distribució isotròpica de les velocitats $f_o((v_{eo})^2)$, on v_{eo} és la velocitat dels electrons en el plasma i v_{ep} la velocitat dels electrons quan arriben a la superfície de la sonda. En absència de col.lisions, l'energia dels electrons es conserva, i es compleix:

$$v_{eo}^2 = v_{ep}^2 - \frac{2eV_p}{m_e} \qquad (4.1)$$

on V_P és la diferència de potencial entre el plasma i la sonda.

Si la densitat d'electrons en l'espai de les fases no canvia (t. de Liouville), la seva energia cinètica varia d'acord amb l'equació 4.1 i la distribució de velocitats a la superfície de la sonda es pot expresar a partir de la distribució de Maxwell amb la variable modificada :

$$f_o\left(v_{ep} - \frac{2eV_p}{m_e}\right) \qquad (4.2)$$

i el corrent captat per la sonda vindrà donat per :

$$I_e(V_p) = -n_o e A \int_0^{\infty} v_{ep}^2 f_o(v_{ep}^2 - \frac{2eV_p}{m_e})\, dv_{ep} \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2} v_{ep} \cos\theta \sin\theta \, d\theta \, d\phi \quad (4.3)$$

Integrant per a les coordenades θ i Φ s'obté :

$$I(V_p) = \frac{-n_o e A}{4} \int_{-\frac{2eV_p}{m_e}}^{\infty} v_{eo} F(v_{eo}^2) \left[1 + \frac{2eV_p}{m_e v_{eo}^2}\right] dv_{eo} \quad (4.4)$$

on $F_o((v_{eo})^2) = 4\pi (v_{eo})^2 f_o((v_{eo})^2)$.

Per a $V_P < 0$, es pot determinar la distribució de velocitats electròniques derivant l'expressió 4.4 :

$$\frac{d^2 I_e}{dV_p^2} = -\frac{n_o e^2 A}{4 m_e V_p} F_o\left[\left(-\frac{2eV_p}{m_e}\right)^{1/2}\right] \quad (4.5)$$

Per altra banda la probabilitat que el voltatge equivalent a l'energia d'un electrò estigui entre V_P i $V_P + d(V_P)$ és :

$$G(V_p)\, dV_p = \frac{1}{2}\left[-\frac{2e}{m_e V_p}\right]^{1/2} F_o\left[\left(-\frac{2eV_p}{m_e}\right)^{1/2}\right] \quad (4.6)$$

Substituint llavors 4.6 en 4.5 obtenim :

$$\frac{d^2 I_e}{dV_p^2} = -\frac{n_o e A}{4} \left(-\frac{2e}{m_e V_p}\right)^{1/2} G(V_p) \quad (4.7)$$

que ens permet expressar la densitat d'electrons en funció de l'energia :

$$N_e\, G(E) = \frac{4}{A e} \left(-\frac{m_o V_p}{2e}\right)^{1/2} \frac{d^2 I}{dV_p^2} \quad (4.8)$$

i en unitats pràctiques :

$$N_e\,G(E) = \frac{6.7\ 10^{12}}{R_s\,L_s}\sqrt{V_p}\ \frac{d^2I}{dV_p^2} \qquad (4.9)$$

on V_P és la diferència de potencial entre el plasma i la sonda en V, I la intensitat en A, $N_eG(E)$ la densitat d'electrons en funció de l'energia en $cm^{-3}eV^{-1}$ i Rs i Ls el radi i longitud de la sonda en cm.

En la utilització d'aquest tractament el pas més delicat és el càlcul de la derivada segona de la intensitat en funció de la tensió. En l'estudi que es presenta a continuació s'ha utilitzat una aproximació local per exponencials amb la qual s'han obtingut resultats molt acceptables. Per a aplicar aquest tractament també és necessari conèixer prèviament el potencial del plasma, que s'ha determinat suposant una distribució maxwel.liana tal com s'ha explicat en el capítol 2.

4.3 Resultats de les mesures.

S'han realitzat les mesures de la densitat d'electrons en funció de l'energia per a un plasma produït per una descàrrega en corrent continu, amb càtode calent i confinament electrostàtic, tant per a gas argó com per a gas silà.

Els resultats de les mesures per al plasma d'argó a pressions de 2, 6, 12 i 24 μbar, intensitat de corrent emès pel càtode de 100 mA, tensió entre ànode i càtode de 50 V i potencial de l'electrode de confinament V_{CK}=-30 V es presenten a la figura 4.2. S'observa que la densitat

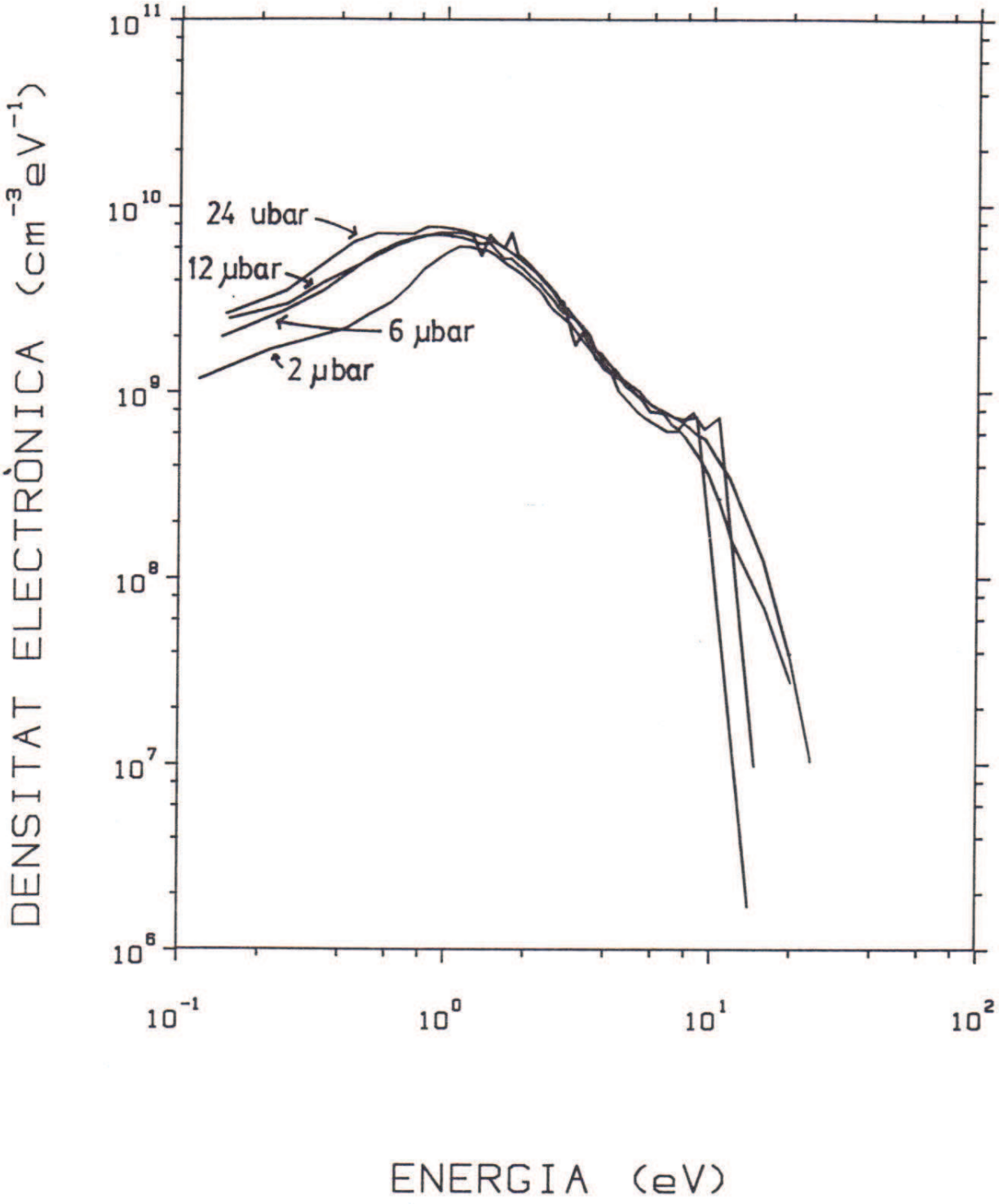


Figura 4.2 Densitat electrónica per al plasma d'argó en funció de l'energia a diferents pressions. (V_{AK}=50 V, V_{CK}=-30 V, I_K= 100 mA, S_A/S_C=0.03)

d'electrons és màxima a energies de l'ordre de 1 eV pràcticament per a totes les pressions estudiades, desplaçant-se lleugerament cap a la zona de baixes energies a mesura que augmenta la pressió. També s'observen dues zones de comportament diferenciat que es poden atribuir a dues poblacions d'electrons diferenciades.

Els resultats de les mesures realitzades per al plasma de silà a pressions de 2, 4, 6, 9 i 12 µbar, intensitat de corrent emès pel càtode de 50 mA, tensió entre ànode i càtode de 60 V i tensió de l'electrode de confinament de -30 V es presenten a la figura 4.3. S'observa que el màxim en la densitat d'electrons pel plasma de silà es produeix a energies de 0.3 eV, menors que les de 1.0 eV corresponents al plasma d'argó. En el cas del silà la presència de diverses poblacions electròniques encara es fa més evident que en el cas de l'argó. Això pot ésser degut a que la població d'electrons majoritària té una energia més baixa en el cas del silà que en el cas de l'argó.

4.4 Discussió dels resultats.

Les densitats d'electrons en funció de l'energia per a l'argó (figura 4.2) i per al silà (figura 4.3) presenten grans diferències. Tal com s'ha discutit al capítol 3, aquestes diferències són atribuïbles a la presència d'estats vibracionals a les molècules de silà, els quals no existeixen en el cas de molècules monoatòmiques com les de l'argó. Això provoca que la població electrònica majoritària del silà es situï a energies apreciablement més baixes que en el cas de l'argó. Aquest fet ja s'ha destacat en el

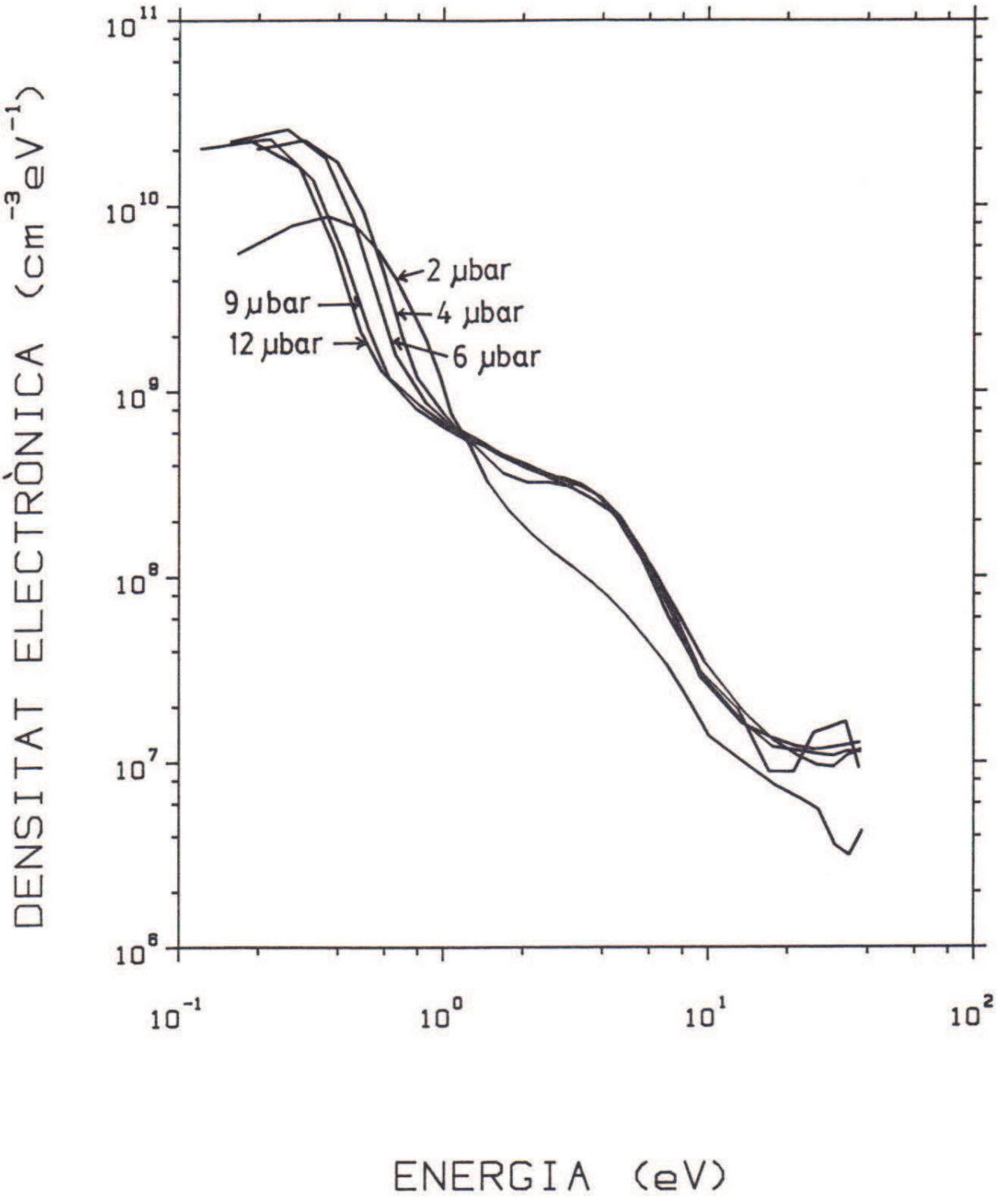


Figura 4.3 Densitat electrònica per al plasma de silà en funció de l'energia a diferents pressions. (V_{AK}=60 V, V_{CK}=-30 V, I_K= 50 mA, S_A/S_C=0.03)

capítol 3, on s'ha observat que les temperatures electròniques per a l'argó són més grans que per al silà.

Per altre part, és interessant obtenir una descripció més detallada de la distribució d'energies dels electrons. Amb aquesta idea s'ha realitzat un ajust per mínims quadrats de les distribucions mesurades suposant que es poden descriure com una suma de tres distribucions maxwel.lianes amb temperatures i densitats electròniques adequades, que constitueixen els paràmetres de l'ajust. A la figura 4.4, les creus representen els valors mesurats de la densitat electrònica en funció de l'energia per al plasma de silà produït a un pressió de 2 μbar en règim confinat, i la línia contínua representa l'ajust teòric mitjançant la suma de distribucions maxwel.lianes. El mateix resultat es presenta a la figura 4.5 per al plasma d'argó. S'observa que en ambdós casos el resultat experimental s'ajusta molt bé mitjançant la suma de distribucions maxwel.lianes, encara que els valors obtinguts per a la tercera població electrònica només són indicatius i depenen fortament de l'extrapolació del corrent iònic. L'ajust discrepa dels valors experimentals per a energies molt petites. Aquestes diferències respecte a la distribució maxwel.liana es produeixen per sota de 0.6 eV per al plasma de silà i per sota de 1 eV per al plasma d'argó. Per a energies superiors, la funció de distribució electrònica s'ajusta molt bé mitjançant una distribució maxwel.liana. El valor important de la densitat d'electrons en la zona de baixes energies és més fàcil de comprendre en el cas del silà, en el qual existeixen els estats vibracionals, que en el cas de l'argó. L'explicació es pot atribuir a les col.lisions elàstiques

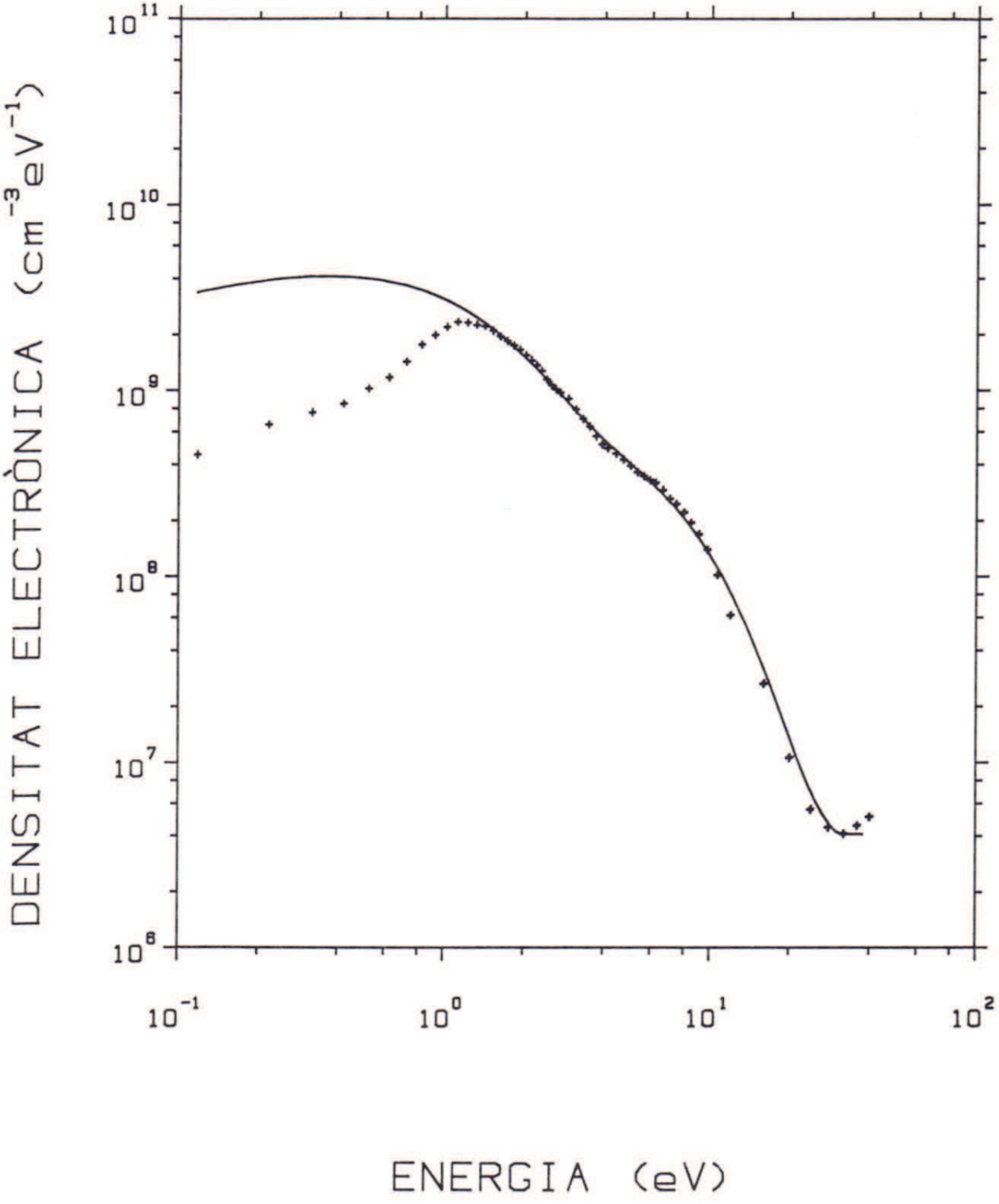


Figura 4.4 Ajust de la distribució energètica dels electrons del plasma d'argó a una pressió de 2 µbar per la suma de tres distribucions maxwel.lianes (N_{e1}=3.4x10^{15} cm^{-3}, T_{e1}=0.70 eV, N_{e2}=1.8x10^{15} cm^{-3}, T_{e2}=3.1 eV, N_{e3}=6.0x10^{13}, T_{e3}=32 eV)

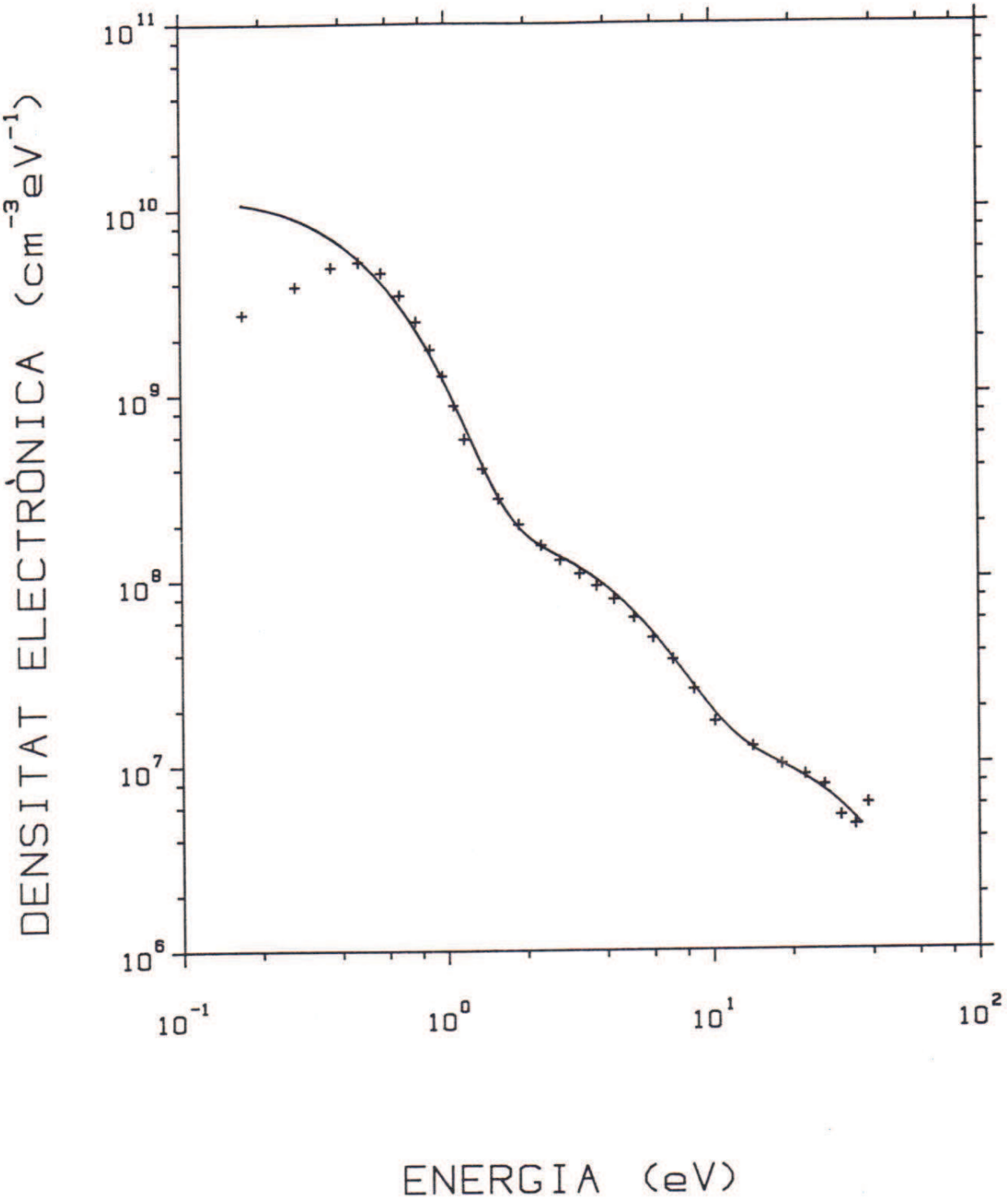


Figura 4.5 Ajust de la distribució energètica dels electrons del plasma de silà a una pressió de 2 μbar per la suma de tres distribucions maxwel.lianes (N_{e1}=3.8x10^{15} cm^{-3}, T_{e1}=0.23 eV, N_{e2}=2.7x10^{14} cm^{-3}, T_{e2}=2.0 eV, N_{e3}=1.0x10^{14}, T_{e3}=15 eV)

electró-electró, que són especialment importants en la zona de baixa energia, i que produeixen una disminució de l'energia dels electrons de valors entre 10 i 20 eV a la zona de 0 a 5 eV, tal com ha demostrat Bretagne [52] comparant models teòrics que inclouen els dos efectes per una descàrrega amb confinament multipolar magnètic en gas hidrogen.

Per a explicar la discrepància en la zona de baixes energies s'han comparat els valors mesurats de la distribució energètica dels electrons amb la distribució de Maxwell i amb la distribució de Druyvesteyn. La discrepància entre les mesures de la distribució electrònica i la distribució de Maxwell o de Druyvesteyn per a un plasma de silà ja ha estat posada de manifest per altres autors [41].

A la figura 4.6 es representen els valors mesurats de la funció de distribució f_0 en una representació logarítmica en funció de l'energia, la qual donaria una recta en el cas de distribució maxwel.liana, i la mateixa distribució en funció de l'energia al quadrat, que dóna una recta en el cas d'una distribució de Druyvesteyn. Es pot observar que a la zona de baixes energies (per sota de 0.4 eV) l'ajust és dolent tant per a la distribució de Maxwell com per a la Druyvesteyn. Per a una estreta zona d'energies entre 0.4 i 0.6 eV el millor ajust l'aconsegueix la distribució de Druyvesteyn, però a energies superiors a 0.6 eV l'ajust aconseguit per la distribució de Maxwell és molt correcte.

Aquest comportament es pot explicar tenint en compte que la distribució de Druyvesteyn s'obté a partir de l'equació de transport de Boltzmann amb la hipòtesi d'una freqüència de col.lisió proporcional a la velocitat, mentre

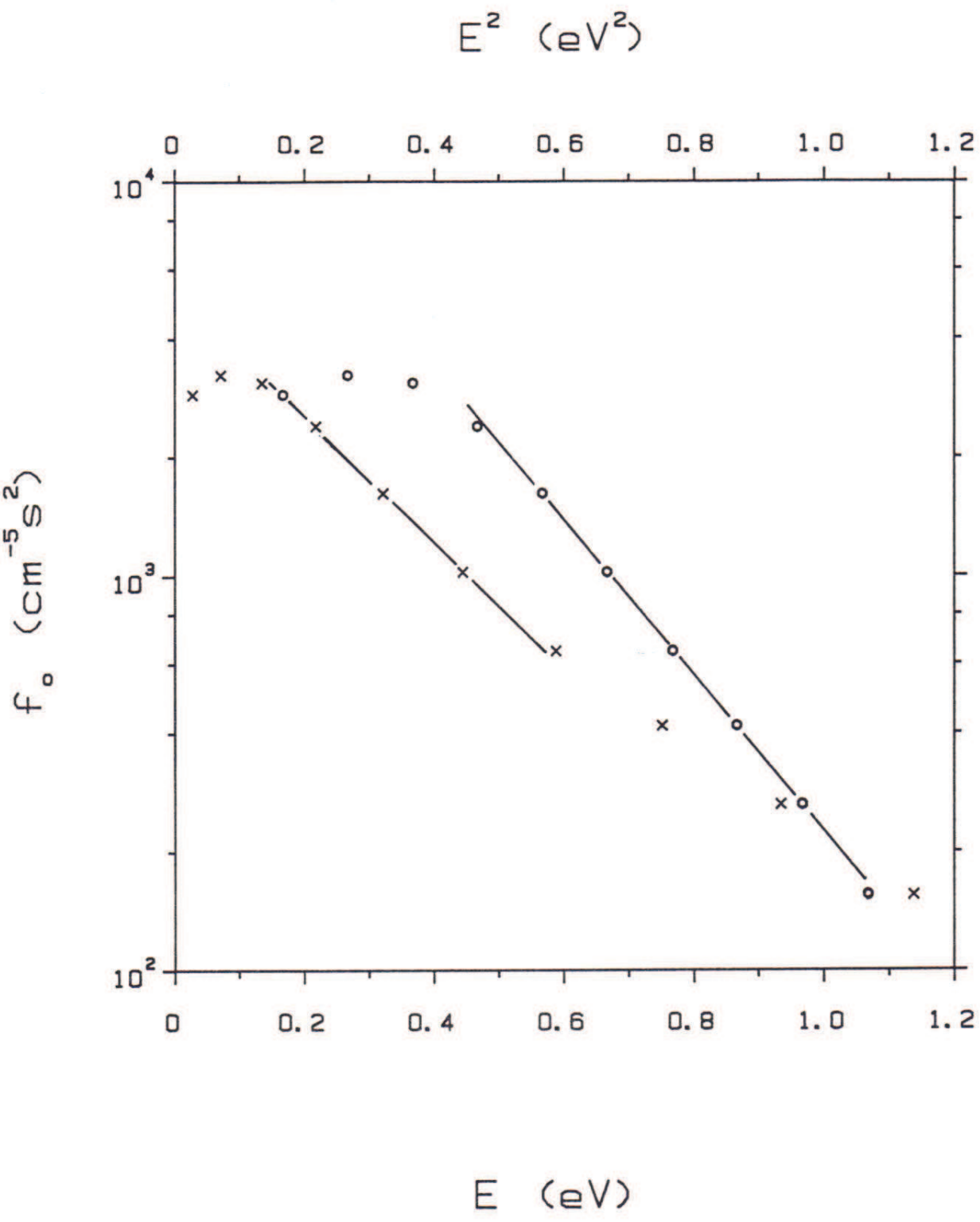


Figura 4.6 Ajust de la funció de distribució energètica dels electrons f_0 en funció de l'energia E i de l'energia al quadrat E_2.

que la distribució de Maxwell s'obté suposant que la freqüència de col.lisió és independent de la velocitat [33]. La primera hipòtesi és la més adequada per a energies molt petites mentre que la segona es l'adequada per a energies més grans.

Així doncs, la distribució energètica dels electrons en un plasma produït per una descàrrega en corrent continu, amb càtode calent i confinament electrostàtic, es pot aproximar raonablement mitjançant la suma de tres distribucions maxwel.lianes amb una feble discrepància en la zona d'energies per sota de 1 eV, en la qual quedaria més ben representada mitjançant una distribució de Druyvesteyn. L'ajust, que s'ha presentat a les figures 4.4 i 4.5 mostra com els valors de les temperatures electròniques obtingudes suposant una única distribució maxwel.liana tendeixen a sobreestimar sensiblement el valor de la temperatura electrònica degut a la contribució de la segona població electrònica. Malgrat això, la densitat del plasma i els altres paràmetres donen valors suficientment correctes suposant l'existència d'una única distribució electrònica maxwel.liana.

Capítol 5.

BOMBARDEIG IÒNIC DEL SUBSTRAT

5.1 Introducció.

El reactor de plasma es pot utilitzar per al dipòsit de capes de silici amorf hidrogenat (a-Si:H). En el seu interior s'hi ha situat un porta substrats on s'hi coloquen substrats de vidre Corning 7059 i d'alumini que es mantenen a una temperatura constant mercès al sistema de regulació electrònica de temperatura que incorpora el reactor i que actua sobre una configuració de tipus forn.

L'efecte del bombardeig dels ions del plasma de silà sobre la làmina de a-Si:H és un dels més importants en la interacció plasma-làmina. El bombardeig iònic afavoreix la mobilitat superficial de les espècies reactives facilitant la producció de làmines més denses [54,55], influeix en l'oxidació degut a les diferents porositats [56], influeix en l'enllaç de l'hidrogen [57] i arriba a produir material microcristal.lí per a energies d'impacte iònic de l'ordre de 100 eV [43]. El silici microcristal.lí hidrogenat (μC-Si:H) es pot dopar a nivells més alts que el silici amorf [44] i és, per tant, adequat per ésser utilitzat en les zones fortament dopades de les cèl.lules solars d'estructura p-i-n. Un control adequat del bombardeig iònic permetria millorar les característiques de les cèl.lules solars.

Al capítol 1 s'ha exposat la dificultat d'obtenir informació sobre els ions que conté el plasma a partir de les mesures realitzades amb la sonda de Langmuir. Per a realitzar mesures del flux i l'energia dels ions que arriben al substrat, s'ha construït l'analitzador d'energia iònica descrit a § 1.4.

Un mètode senzill per a variar el bombardeig de ions positius sobre les làmines consisteix a polaritzar negativament el substrat. Però per a aplicar aquest mètode és indispensable que la làmina estigui dipositada sobre substrat conductor, i això pot representar un inconvenient.

Un altre mètode consisteix a aprofitar l'autopolarització que adquireixen les làmines en contacte amb el plasma. Aquesta polarització negativa de les làmines respecte al plasma és la que proporciona l'energia als ions que incideixen sobre el substrat.

En aquest capítol es presenten els resultats de les mesures realitzades amb l'analitzador d'energia iònica, tant per al plasma d'argó, com per al plasma de silà.

5.2 Bombardeig iònic en un plasma d'argó.

S'ha estudiat el bombardeig iònic en un plasma d'argó produït per una descàrrega en corrent continu, amb càtode calent i confinament electrostàtic. L'experiment s'ha realitzat en règim confinat (V_{CK}=-10 V) per a dues situacions ben diferenciades. La primera consisteix a situar el substrat a potencial flotant mentre que la segona consisteix a situar l'analitzador al potencial de l'electrode de confinament. La intensitat de corrent emès pel càtode (I_K) s'ha mantingut a 100 mA, la diferència de potencial entre ànode i càtode a 50 V i s'ha variat la pressió entre 2 i 24 µbar.

A la figura 5.1 es representa la densitat del corrent captat per l'analitzador d'energia iònica, quan aquest està al mateix potencial que l'electrode de confinament, en

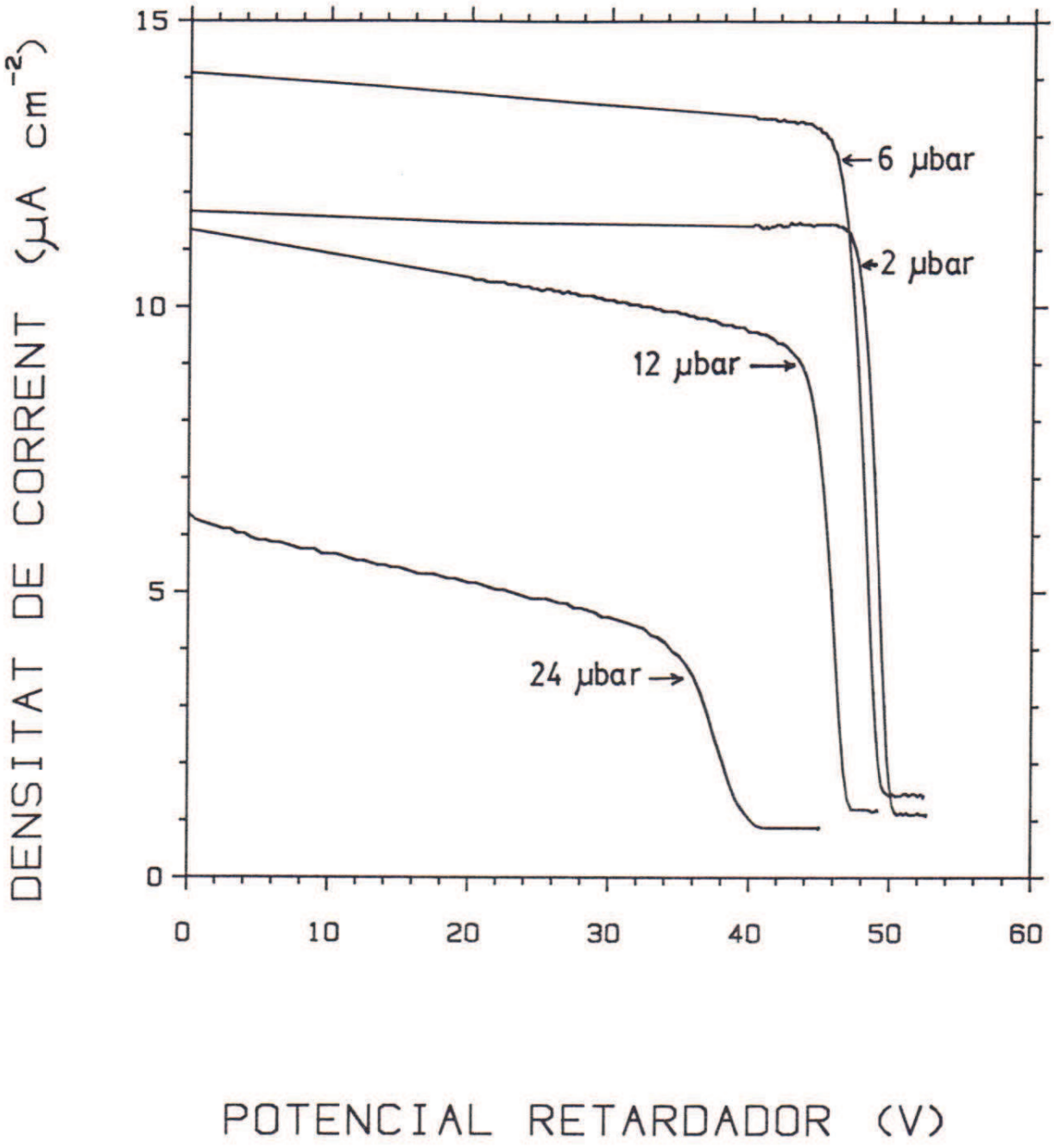


Figura 5.1 Densitat de corrent captat en un plasma d'argó per l'analitzador iònic a potencial de l'electrode de confinament en funció del potencial retardador i per a diferents pressions. (I_K=100 mA, V_{AK}=50 V i V_{CK}=-10 V)

funció del potencial retardador. L'experiència s'ha realitzat amb un plasma d'argó, a pressions entre 2 i 24 μbar, I_K=100 mA, V_{AK}=50 V i V_{CK}=-10 V. S'observa que el corrent captat presenta un brusc descens per a potencials retardadors entre 40 i 50 eV depenent de la pressió. A la pressió de 2 μbar el mòdul de la derivada del corrent captat respecte al potencial retardador és molt gran, i va disminuint a mesura que augmenta la pressió. Aquesta disminució es pot atribuir a les col.lisions que pateixen els ions a la zona de càrrega d'espai. Per altre part, tenint en compte que el corrent captat per l'analitzador a potencials retardadors petits és proporcional al flux total d'ions que incideix sobre el substrat, s'observa que en passar la pressió de 2 a 6 μbar el flux augmenta, mentre que per a pressions més grans de 6 μbar el flux disminueix quan augmenta la pressió. També s'observa que el potencial per al qual el mòdul de la derivada del corrent d'ions es màxim, disminueix monòtonament a mesura que augmenta la pressió.

La figura 5.2 mostra la densitat del corrent captat per l'analitzador d'energia iònica, elèctricament flotant dins del plasma, en funció del potencial retardador. Les mesures s'han realitzat en un plasma d'argó a pressions entre 2 i 24 μbar, I_K=100 mA, V_{AK}=50 V i V_{CK}=-10 V. S'observa que el flux total d'ions presenta un màxim a la pressió de 6 μbar tal com succeïa en el cas anterior. Anàlogament, el potencial per al qual es produeix el descens del corrent iònic captat per l'analitzador disminueix quan augmenta la pressió, però aquesta disminució és molt més important que en el cas en què l'analitzador es polaritza al potencial de l'electrode de confinament. És important destacar la

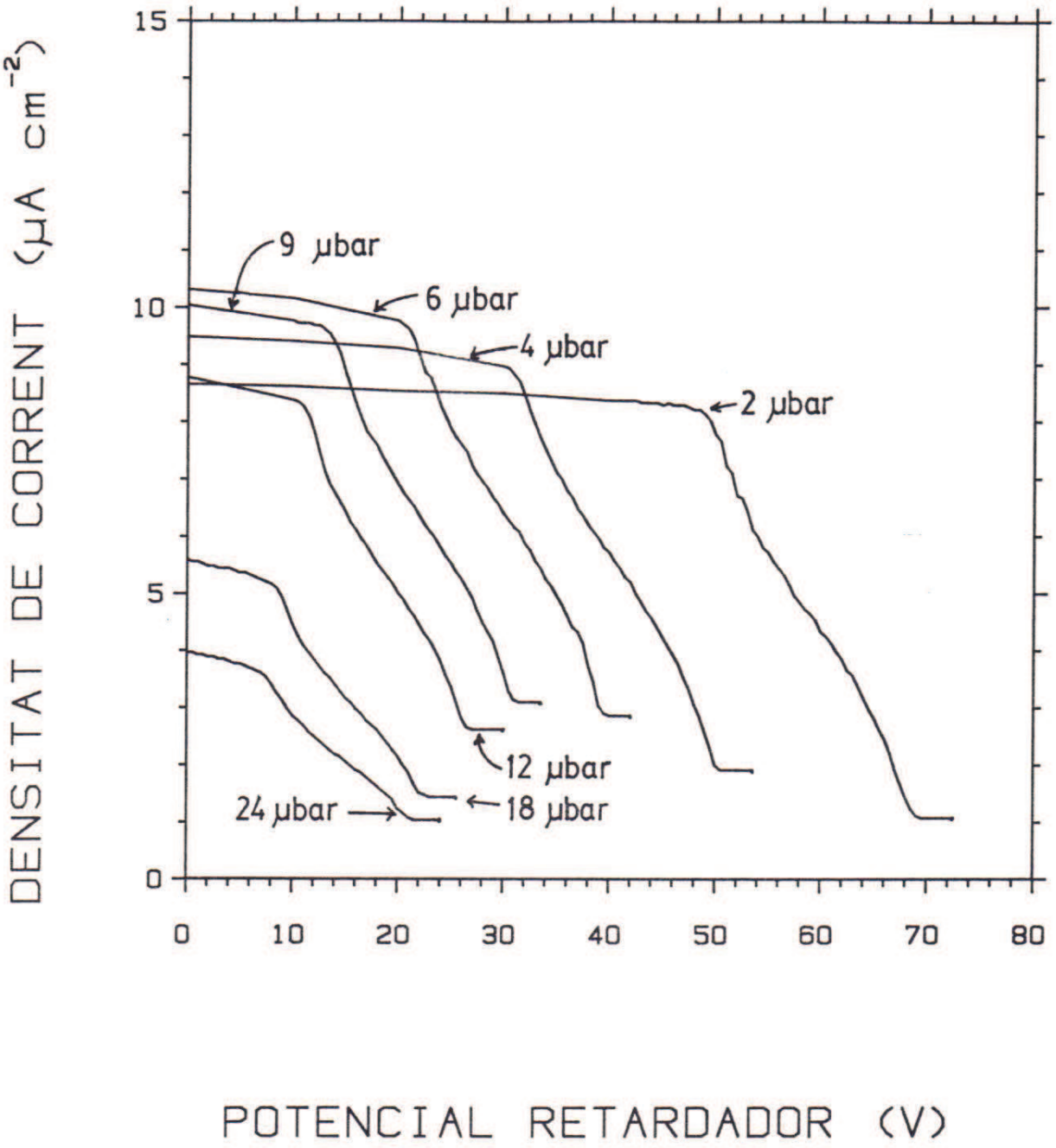


Figura 5.2 Densitat de corrent en un plasma d'argó captat per l'analitzador iònic a potencial flotant en funció del potencial retardador i per a diferents pressions. (I_K=100 mA, V_{AK}=50 V i V_{CK}=-10 V)

diferència que existeix entre els corrents captats per l'analitzador quan es troba elèctricament flotant i quan està polaritzat al potencial de l'electrode de confinament. El descens del corrent iònic en funció del potencial retardador presenta dos punts d'inflexió en el primer cas, mentre que el punt d'inflexió és únic en el segon cas. També s'ha de destacar que, quan augmenta la pressió, no s'observa la disminució del mòdul de la derivada del corrent captat per l'analitzador elèctricament flotant. Aquests efectes tindrien la seva explicació en el fet que la zona de càrrega d'espai iònica que està en contacte amb l'analitzador és inestable quan aquest està elèctricament flotant.

A la figura 5.3 es presenta la densitat del corrent captat en un plasma de silà per l'analitzador d'energia iònica, polaritzat al potencial de l'electrode de confinament, en funció del potencial retardador. Les mesures s'han realitzat a pressions entre 2 i 12 μbar, I_K=50 mA, V_{AK}=60 V i V_{CK}=-10 V. S'observa que el mòdul de la derivada de la intensitat del corrent iònic captat per l'analitzador disminueix a mesura que augmenta la pressió. Aquest comportament també s'ha trobat per al plasma d'argó en condicions de descàrrega similars. S'observa a més que, a mesura que augmenta la pressió, el potencial en què el modul de la derivada de la intensitat captada per l'analitzador és màxim disminueix.

La figura 5.4 mostra la densitat del corrent captat en un plasma de silà per l'analitzador d'energia iònica, situat elèctricament flotant, en funció del potencial retardador. Les mesures s'han realitzat per a pressions entre 2 i 12 μbar, I_K=100 mA, V_{AK}=60 V i V_{CK}=-10 V. S'observen efectes

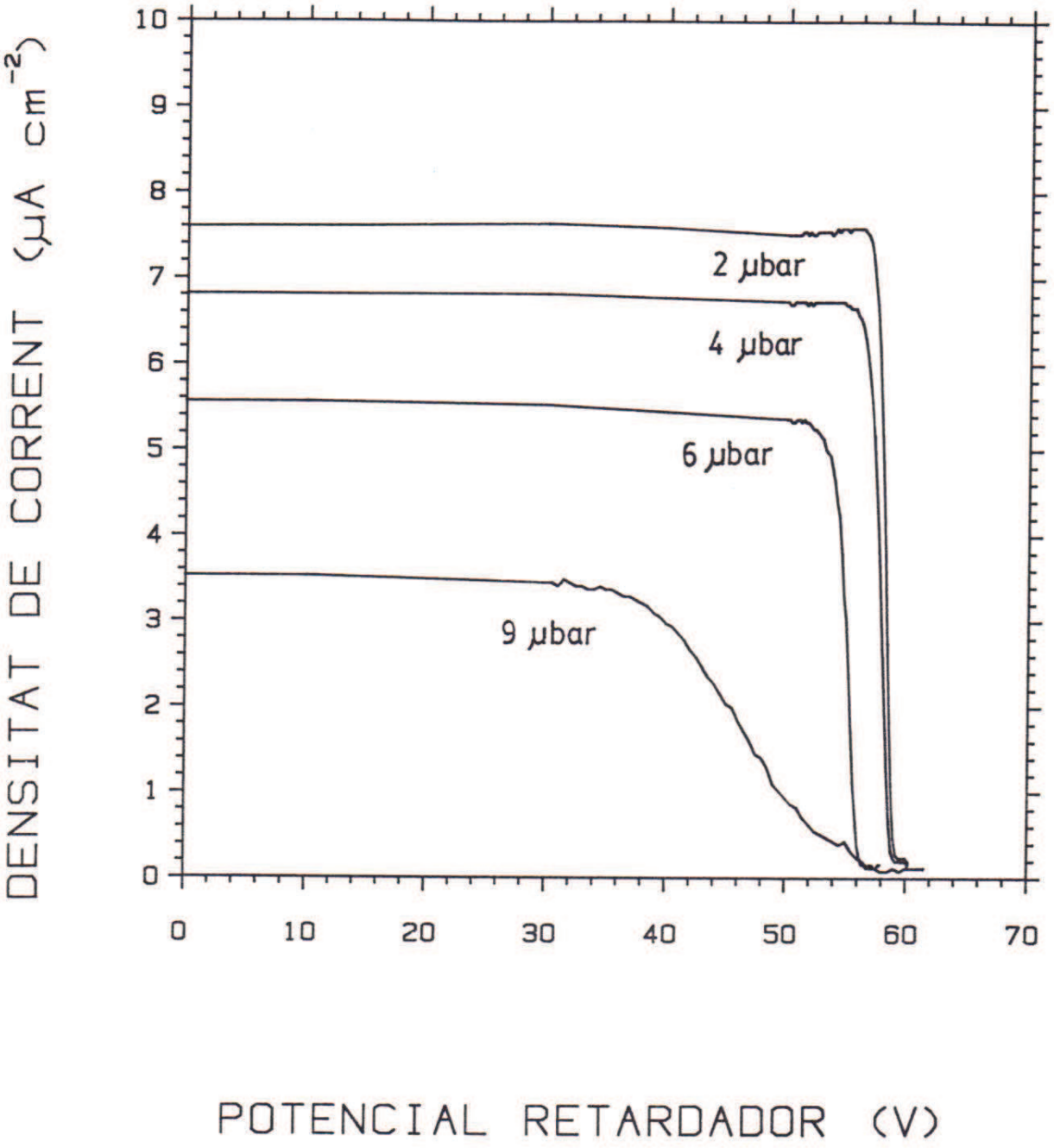


Figura 5.3 Densitat de corrent captat en un plasma de silà per l'analitzador iònic a potencial de l'electrode de confinament en funció del potencial retardador i per a diferents pressions. (I_K=50 mA, V_{AK}=50 V i V_{CK}=−10 V)

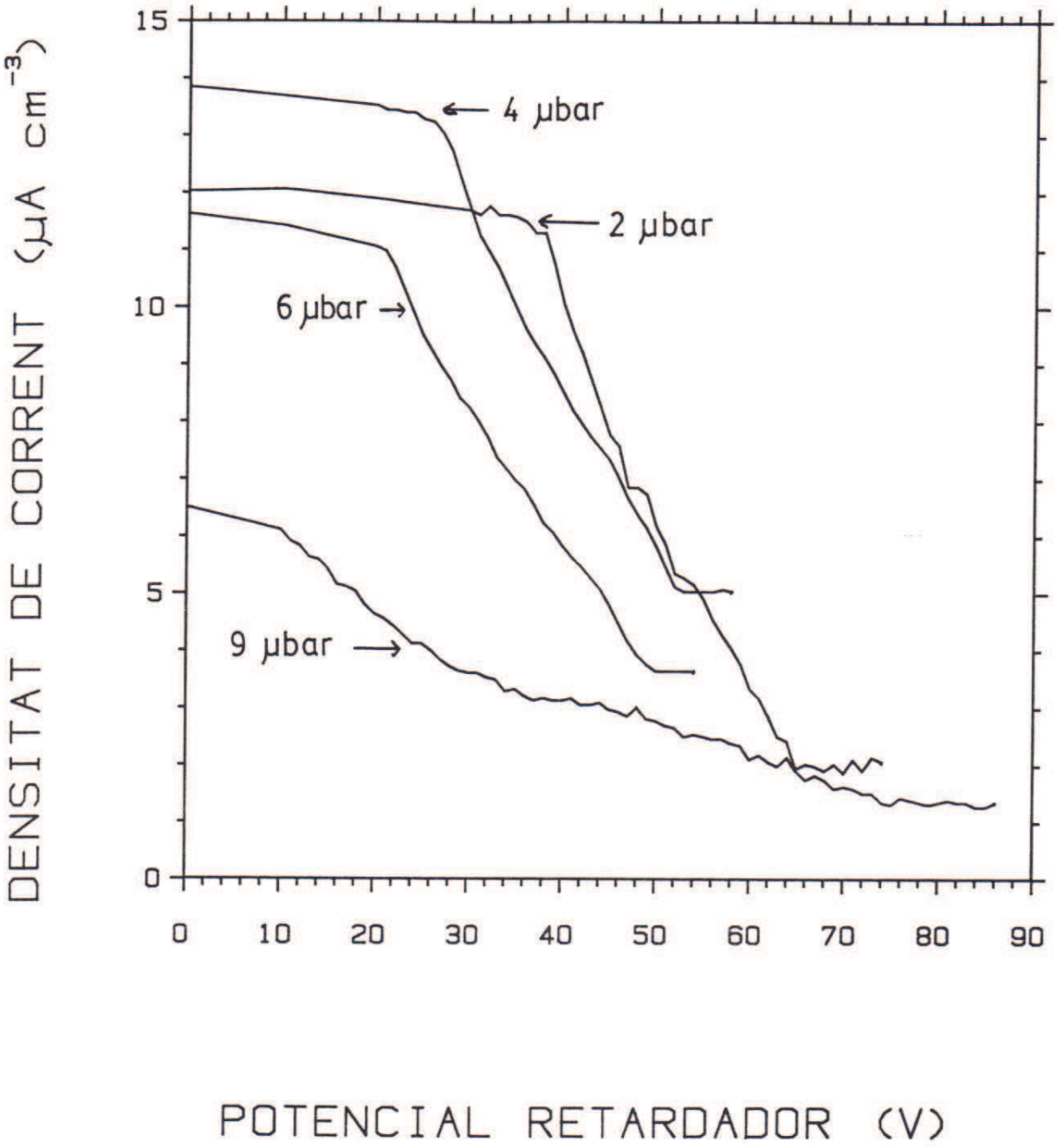


Figura 5.4 Densitat de corrent captat en un plasma de silà per l'analitzador iònic a potencial flotant en funció del potencial retardador i per a diferents pressions. (I_K=100 mA, V_{AK}=60 V i V_{CK}=-10 V)

semblants als observats en el cas del plasma d'argó. Encara que en les mesures a potencial flotant el corrent captat és molt inestable, en aquesta figura s'insinua la presència de dos punts d'inflexió en la intensitat en funció del potencial retardador. És destacable que el corrent total captat per l'analitzador presenta un màxim per a la pressió de 4 μbar, amb un comportament anàleg a l'observat per al plasma d'argó.

Les mesures amb l'analitzador polaritzat al potencial de l'ànode s'han realitzat en les mateixes condicions que les mesures fetes amb la sonda de Langmuir (I_K=50 mA), ja que aquestes mesures seran necessàries per al tractament que es presentarà en el proper apartat. En canvi, les mesures a potencial flotant s'han realitzat a la mateixa intensitat de descàrrega utilitzada per a fer créixer mostres de silici amorf hidrogenat (I_K=100 mA). Les velocitats de creixement de les làmines de silici amorf dipositades són de 0.14, 0.21, 0.33, 0.41, 0.28 nms^{-1} a pressions de 2, 4, 6, 9 i 12 μbar respectivament. Amb aquests valors i el valor aproximat de la densitat de les làmines, es pot deduir la proporció entre el flux d'ions i el de neutres que produeixen el creixement de les làmines. A la figura 5.5 es presenta el quocient d'aquests fluxos en funció de la pressió. Els resultats obtinguts són molt similars als de Drevillon et al. [54]. Cal destacar que, a mesura que augmenta la pressió, la importància dels ions en el procés de creixement de les làmines és menor.

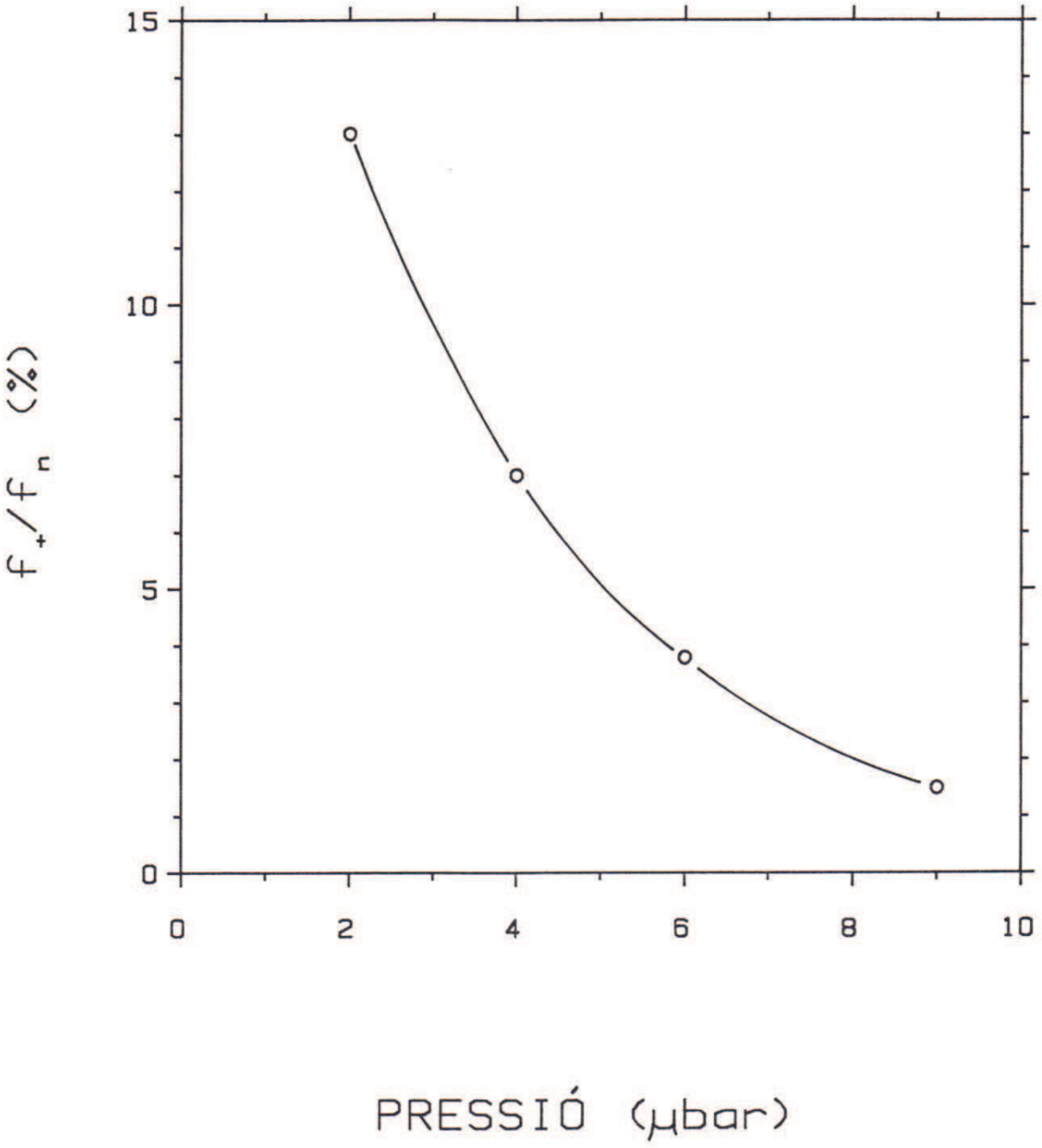


Figura 5.5 Flux d'ions relatiu al de neutres en un plasma de silà en funció de la pressió. (I_K=100 mA, V_{AK}=60 V i V_{CK}=-10 V)

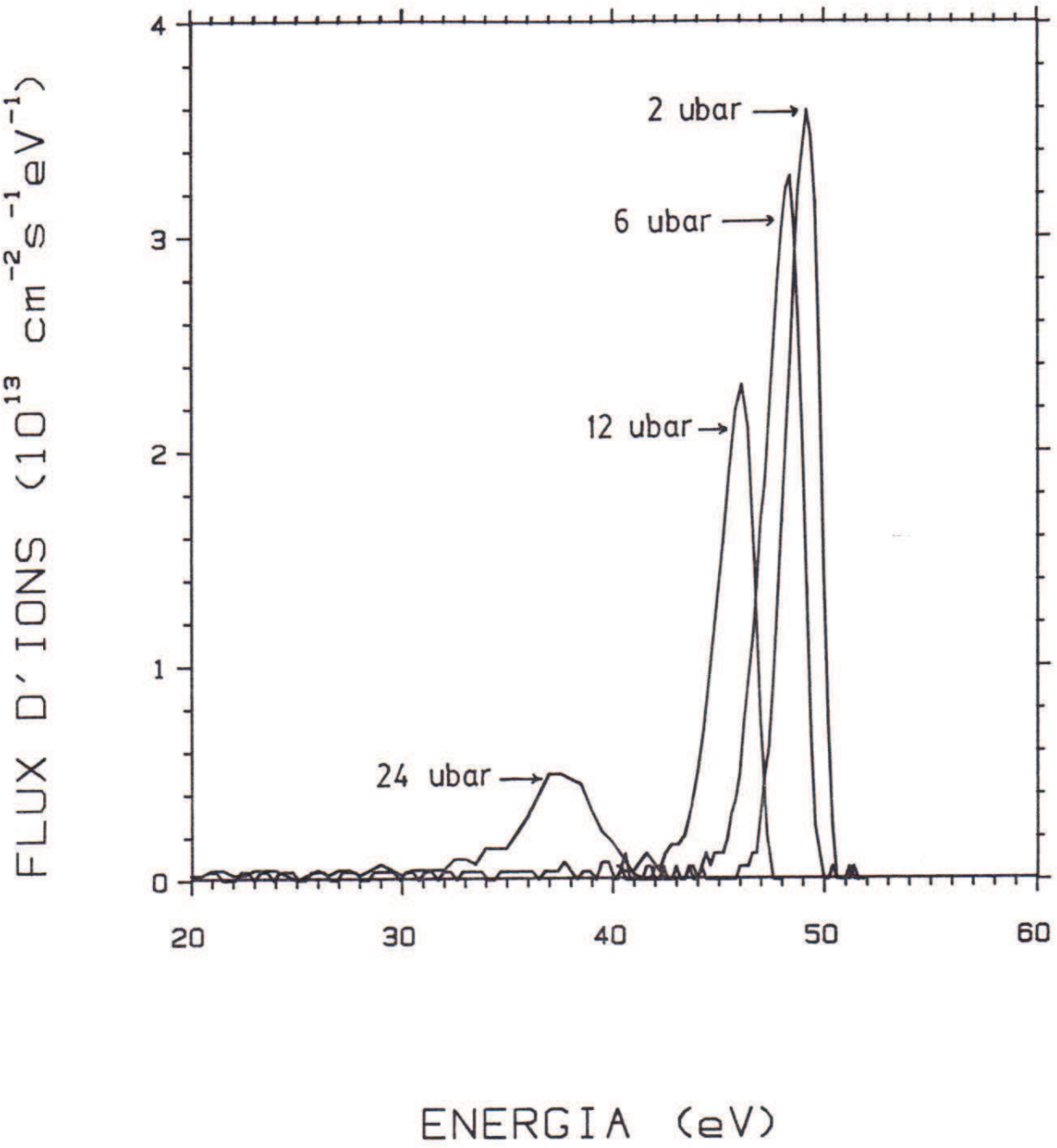


Figura 5.6 Flux d'ions captat en un plasma d'argó per l'analitzador iònic a potencial de l'electrode de confinament en funció de l'energia per a diferents pressions. (I_K100 mA, V_{AK}=50 V, V_{CK}=-10 V)

5.3 Obtenció de les temperatures iòniques.

A partir de la derivada del corrent captat per l'analitzador respecte al potencial retardador, s'obté el flux d'ions que arriba al substrat per unitat de superfície i energia. Aquest flux es presenta en funció de l'energia a la figura 5.6 per a l'argó i a la figura 5.7 per al silà. A partir dels pics obtinguts es pot deduir la temperatura dels ions en el plasma, suposant que aquests tenen una distribució maxwel.liana [58].

Per tal d'obtenir la temperatura dels ions en el plasma, partirem de les següents hipòtesis:

a) A la frontera de la zona de càrrega d'espai o beina de Debye, la component de la velocitat dels ions perpendicular a la superfície de l'analitzador es pot expressar, segons el criteri de Bohm, a partir de la massa dels ions, m_i i de la temperatura electrònica, T_e :

$$v_{fi} = \left(\frac{2kT_e}{m_i}\right)^{1/2} \qquad (5.1)$$

b) La distribució de velocitats dels ions en el plasma és maxwel.liana i, per tant, a la frontera de la zona de càrrega d'espai, la funció de distribució de les velocitats, v, per a temperatura T_i serà :

$$f(v) = \left(\frac{m_i}{2\pi k T_i}\right)^{1/2} e^{-\left(\frac{m_i (v_\cdot - v_{fi})^2}{2kT_i}\right)} \qquad (5.2)$$

En aquestes condicions, el corrent d'ions captat per l'analitzador ve donat pels ions que arriben a la primera reixa de l'analitzador amb una energia cinètica suficient per a superar el potencial retardador. Aquest corrent es pot

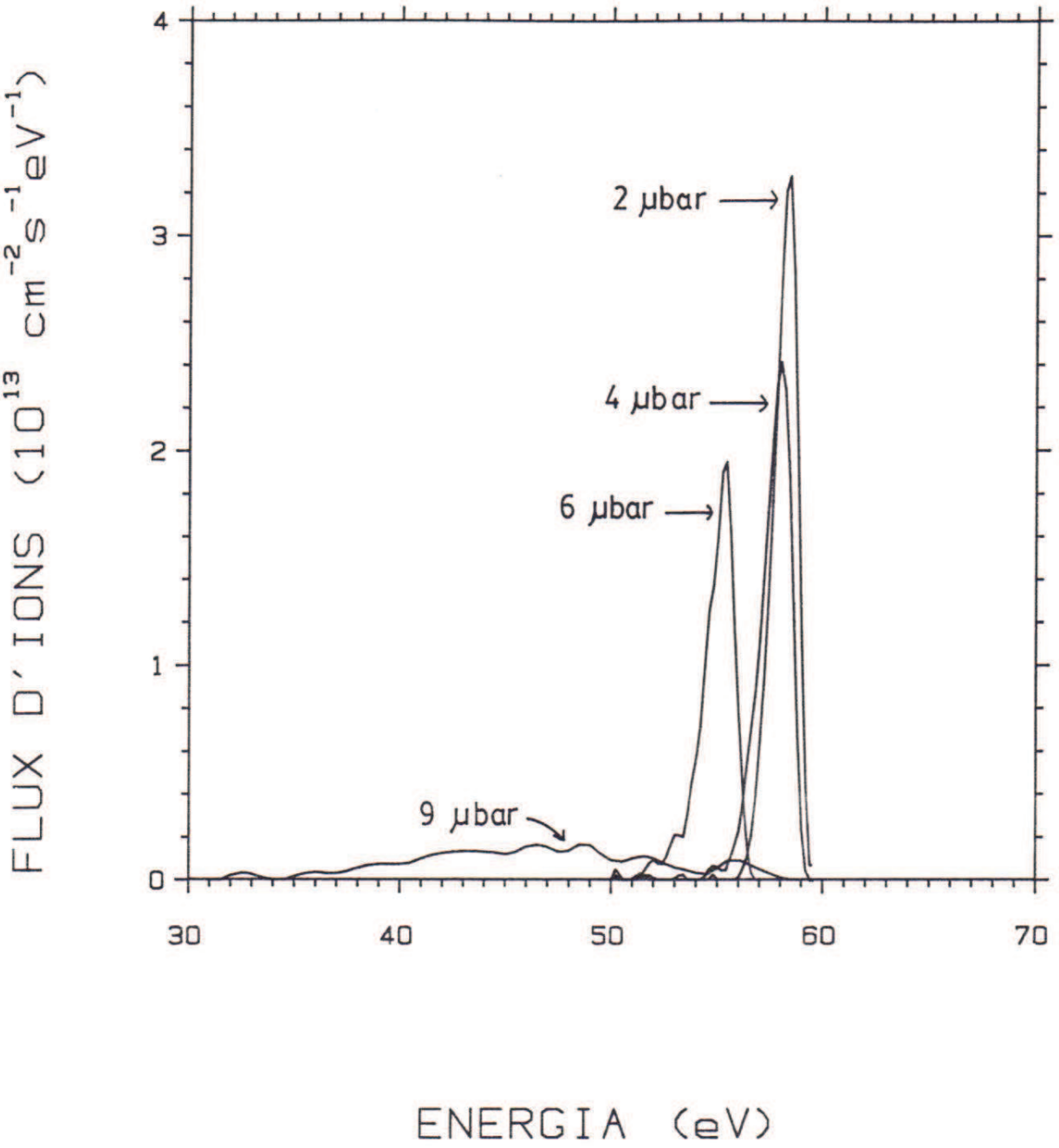


Figura 5.7 Flux d'ions captat en un plasma de silà per l'analitzador iònic a potencial de l'electrode de confinament en funció de l'energia per a diferents pressions. (I_K=100 mA, V_{AK}=50 V, V_{CK}=-10 V)

calcular integrant el corrent de difusió produït per ions amb velocitats superiors a la corresponent a aquesta energia cinètica, i per tant

$$I_c = e\,n\,A\,t_1\,t_2 \int_{v_1}^{\infty} v\,f(v)\,dv \qquad (5.3)$$

on f és la funció de distribució de Maxwell, $v_1=(2e(V_g-V_a)/m_i)^{1/2}$, e és la càrrega de l'electró, A l'àrea de l'analitzador, t_1 i t_2 els coeficients de transparència de les dues reixes, V_g el potencial de la segona reixa de l'analitzador (figura 1.5) i V_a el potencial de la primera reixa de l'analitzador.

Utilitzant $v_{pi}=(2kT_i/m_i)^{1/2}$ i la variable reduïda

$$x = \frac{\left(\frac{2e(V_g-V_a)}{m_i}\right)^{1/2} - \left(\frac{2kT_e}{m_i}\right)^{1/2}}{v_{pi}} \qquad (5.4)$$

obtenim, per a $x\geq 0$:

$$I_c = e\,n\,A\,t_1\,t_2\,\frac{v_{fi}}{2}\left[1 - \mathrm{erf}\,x + \frac{v_{pi}}{v_{fi}\sqrt{\pi}}\,e^{-x^2}\right] \qquad (5.5)$$

i per a $x\leq 0$:

$$I_c = e\,n\,A\,t_1\,t_2\,\frac{v_{fi}}{2}\left[1 + \mathrm{erf}(-x) + \frac{v_{pi}}{v_{fi}\sqrt{\pi}}\,e^{-x^2}\right] \qquad (5.6)$$

Per tant, la característica I-V de l'analitzador ha de presentar un punt d'inflexió a x=0. El pendent en aquest punt ve donat per :

$$\left(\frac{dI_c}{dV_g}\right)_{x=0} = -\frac{e^2 n_i A\,t_1\,t_2}{\sqrt{\pi}\,v_{pi}\,m_i} \qquad (5.7)$$

El corrent màxim captat per l'analitzador correspon a $V_g=V_a$ per al qual $x=-(v_{fi}/v_{pi})$, i en aquest cas I_a es pot aproximar per :

$$I_{c_{max}} = e\, n_i A\, t_1\, t_2\, v_{fi} \qquad (5.8)$$

Finalment, combinant (5.7) i (5.8) queda:

$$k T_i = \frac{e^2}{4\pi k T_e} \left[\frac{1}{I_{c_{max}}} \left(\frac{dI}{dV_g}\right)_{x=0} \right]^{-2} \qquad (5.9)$$

expressió que permet obtenir la temperatura dels ions quan es coneix la temperatura dels electrons mesurada amb la sonda de Langmuir.

Per tant, mentre siguin vàlides les hipòtesis anteriors, el màxim pendent de la gràfica del corrent captat per l'analitzador en funció del potencial retardador dóna la temperatura dels ions en el plasma. Aquest pendent coincideix amb l'alçada del pic de les figures 5.6 i 5.7 multiplicada per la càrrega de l'electró.

En el tractament, però, no s'ha tingut en compte els efectes de les col.lisions que pateixen els ions en la zona de càrrega d'espai. Aquests són responsables de l'eixamplament i la disminució d'alçada dels pics que s'observa a les figures 5.6 i 5.7 quan augmenta la pressió. Aquest efecte ja ha estat observat i discutit per Perrin et al. [59].

Un altre aspecte important del tractament anterior és que la temperatura electrònica determina la velocitat dels ions en la frontera de la zona de càrrega d'espai, com a conseqüència del criteri de Bohm. Però, tal com s'ha

demostrat al capítol 4, la funció de distribució de les velocitats electròniques a la zona d'altes energies no es pot caracteritzar mitjançant la temperatura electrònica de la població majoritària. Per tant, cal trobar el valor adequat de la temperatura electrònica.

Donat que els corrents de difusió d'electrons són molt superiors als d'ions, degut a la massa molt menor dels primers, resulta que els corrents d'electrons produïts per les poblacions minoritàries són suficients per a apantallar el flux d'electrons, i la condició d'estabilitat de la zona de càrrega d'espai iònica s'ha d'establir utilitzant la temperatura electrònica de la població més energètica. Un problema greu, tal com s'ha dit al capítol 4, és la poca precisió amb què es pot determinar la temperatura electrònica, degut a la gran influència que té la substracció del corrent iònic en la zona d'altes energies electròniques. Si es calcula la temperatura iònica per al plasma d'argó a la pressió de 2 μbar, utilitzant el valor de la temperatura de la tercera població electrònica mesurat amb la sonda de Langmuir (kT_e de l'ordre de 30 eV), s'obté una temperatura iònica de 127 K ($kT_e \approx 0.011$ eV), que no resulta raonable en ésser inferior a la dels neutres. Per al silà el mateix tractament, amb la temperatura electrònica mesurada ($kT_e \approx 15$ eV), dóna una temperatura iònica de 140 K ($kT_e \approx 0.012$ eV), molt semblant a l'anterior. Per altre part, utilitzant la temperatura dels electrons majoritaris s'obtenen temperatures iòniques de l'ordre de 3000 K, similars a les que obtenen Perrin et al. [59], i que considerem excessivament elevades tenint en compte el gran intercanvi d'energia que existeix entre els ions i els

neutres. Creiem que la conclusió que es pot extreure dels resultats presentats és que la determinació de la temperatura electrònica és molt delicada, que és difícil obtenir una bona precisió, i que el més probable és que la temperatura iònica coincideixi pràcticament amb la temperatura dels neutres, en equilibri amb la paret del reactor.

5.4 Importància del bombardeig iònic per al creixement de làmines de a-Si:H.

Els resultats de les mesures amb l'analitzador d'energia iònica són, malgrat la dificultat en obtenir la temperatura iònica del plasma, molt interessants, ja que permeten obtenir el flux dels ions que incideixen sobre el substrat i la seva energia. Aquests són els paràmetres tecnològics, referents als ions, que més influeixen en el creixement de les làmines. Les mesures amb l'analitzador d'energia iònica també permeten posar de manifest la dispersió en l'energia dels ions deguda a les col.lisions de la zona de càrrega d'espai.

A partir de les mesures realitzades amb l'analitzador d'energia iònica elèctricament flotant dins del plasma, es dedueix que el flux d'ions que bombardeja les làmines és important. Aquest intens bombardeig es produeix degut a les especials característiques del plasma en corrent continu, amb càtode calent i confinament electrostàtic. En aquest tipus de plasma la ionització es produeix degut al feix d'electrons procedents del càtode, la qual cosa permet treballar a pressions molt menors que amb els plasmes de

radiofreqüència. A aquestes pressions el bombardeig iònic és important i en el nostre plasma es pot controlar variant la relació d'àrees ànode-electrode de confinament, controlant així el bombardeig iònic que rep una làmina en creixement situada elèctricament flotant dins del plasma.

El control del bombardeig iònic permet obtenir làmines amb característiques molt especials. Un bombardeig iònic elevat permet el creixement de materials microcristal.lins [58], però un bombardeig excessiu pot produir defectes que disminueixen la qualitat del material, especialment des del punt de vista elèctric i de les propietats semiconductores. En particular, augmenta la densitat de defectes i es degraden les propietats fotoconductores [60]. Malgrat aquest inconvenient, amb el material microcristal.lí es poden aconseguir nivells de dopatge més elevats que amb l'amorf i aquest tipus de material és adequat per formar les zones molt dopades de les cèl.lules p-i-n aconseguint la disminució de la resistència en sèrie i per tant augmentant el rendiment en la captació.

Amb un bon control de l'energia del bombardeig iònic, tal com es pot aconseguir en el nostre reactor, i amb un flux important d'ions incidint sobre el substrat, hi ha grans possibilitats d'obtenir materials, en el límit entre el material cristal.lí i l'amorf, que presentin bones propietats elèctriques i pocs defectes en la zona energètica prohibida (gap). L'estudi del bombardeig iònic que s'ha mostrat en aquest capítol presenta un gran interès de cara a la correlació entre la tecnologia utilitzada i les làmines obtingudes en el reactor. En aquest sentit cal destacar que amb la descàrrega amb càtode calent i confinament

electrostàtic en gas silà ja hem obtingut capes de a-Si:H [61] i del seu aliatge amb alumini a-Si:H,Al [61] amb bones propietats semiconductores.

CONCLUSIONS

1.- S'ha utilitzat una descàrrega en corrent continu, amb càtode calent i confinament electrostàtic per a produir un plasma de silà. El plasma obtingut és molt estable i presenta característiques reproduïbles.

2.- S'ha posat de manifest la utilitat de la sonda de Langmuir per al diagnòstic de plasmes reactius. La informació obtinguda contribueix a la comprensió de les descàrregues amb confinament electrostàtic.

3.- Els plasmes de silà presenten notables diferències amb els d'argó poduits en anàlogues condicions. Les temperatures electròniques dels plasmes de silà són inferiors en un factor tres a les dels plasmes d'argó. Aquesta diferència s'ha atribuit als estats vibracionals de les molècules de silà.

4.- S'ha demostrat l'enorme influència del confinament electrostàtic, aconseguint un augment en un factor cinc de la densitat del plasma. Aquest augment s'ha atribuït a la reflexió en l'electrode de confinament dels electrons d'alta energia procedents del càtode. S'ha constatat que aquest efecte és més important a baixes pressions.

5.- En el règim no confinat la densitat del plasma creix monòtonament quan s'augmenta la pressió, mentre que en el

règim confinat la densitat del plasma presenta un màxim a pressions intermèdies que depenen de la relació d'àrees entre ànode i electrode de confinament.

6.- La relació d'àrees entre ànode i electrode de confinament influeix notablement en el potencial de plasma, que es fa més negatiu quan l'àrea de l'ànode és menor.

7.- El potencial del plasma és més negatiu del que correspondria a les temperatures electròniques mesurades. Aquest efecte s'ha explicat per la presència de poblacions electròniques més energètiques que la majoritària.

8.- S'han obtingut les densitats electròniques en funció de l'energia tant per al plasma de silà com per al d'argò. S'ha demostrat que les distribucions obtingudes es poden ajustar mitjançant la suma de tres distribucions de Maxwell.

9.- La petita discrepància observada en aquests ajusts s'ha atribuït a la no existència d'estats d'energies clarament per sota de l'eV. No s'aconsegueix un millor ajust quan s'utilitza una distribució de Druyvestein.

10.- L'energia dels ions del plasma que incideixen sobre un substrat decreix monòtonament quan augmenta la pressió.

11.- El flux d'ions captat per l'analitzador en règim confinat presenta un màxim a una pressió entre 4 i 6 µbar.

12.- S'ha constatat la dificultat en el càlcul de la temperatura iònica degut a que la distribució de potencial en el límit de la zona de càrrega d'espai iònica està dominada pels electrons d'alta energia, la distribució energètica dels quals resulta molt difícil de mesurar.

13.- Malgrat aquestes dificultats s'han obtingut valors de la temperatura iònica propers a la temperatura ambient, que concorden amb la idea que els ions estàn termalitzats amb les parets del recipient.

14.- El quocient entre el flux d'ions i el flux de neutres que arriben al substrat es fa més petit a mesura que augmenta la pressió. Per altre part, les velocitats de dipòsit obtingudes són les mateixes que s'aconsegueixen amb els reactors de radiofreqüència habitualment utilitzats.

15.- Remarquem finalment que la descàrrega utilitzada permet de produir un plasma dens a baixa pressió, 2 μbar, i amb un potencial flotant controlat. Aquestes condicions, que són diferents de les tipiques en les descàrregues usuals, impedeixen la polimerització del silà i a més permeten un bombardeig iònic controlat del substrat. Ambdues característiques tenen una notable influència sobre el procés de creixement de les capes, i per tant serà ara molt interessant correlacionar els paràmetres del plasma amb les propietats de les capes dipositades, especialment quan ja s'ha observat que aquestes presenten bones propietats semiconductores.

BIBLIOGRAFIA

[1] A.H. Mahan i J.L. Stone (eds.), Solar Cells, 7, 347 (1982-83)

[2] T.Catalano, A. Firestar i B. Fanghaman, Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conf. San Diego, 1982

[3] Y.Hamakawa a "Amorphous semiconductors and devices", Y.Hamakawa (ed.), OHM*North-Holland, Tokyo, 1984, p.6

[4] Y. Kuwano i S. Nakato a "Amorphous semiconductors and devices", Y. Hamakawa (ed.), OHM*North-Holland, Tokio, 1984, p.222

[5] D.G. Ast a "Hydrogenated Amorphous Silicon" Part D, J.I. Pankove (eds.), Academic Press, Orlando, 1984, p.115

[6] N. Harada a "Amorphous Semiconductors and Devices" Y. Hamakawa (ed.), OHM*North-Holland, Tokyo, 1984, p.283

[7] Y. Shimizu a "Amorphuos Semiconductors and Devices" Y. Hamakawa (ed.), OHM*North-Holland, Tokyo, 1984, p.300

[8] A. d'Amico i G. Fortunato a "Hidrogenated Amorphous Silicon", Part D, J.I. Pankove (ed.), Academic Press, Orlando, 1984, p.209

[9] S. Luby, Thin Solid Films, **8**, 333 (1971)

[10] G.W. Anderson, J.E. Davey, J. Comas, N.S. Saks i W.H. Lucke, J. Appl. Phys. **45**, 4528 (1974)

[11] R.C. Chittick, J.H. Alexander i H.F. Sterling, J. Electrochem. Soc., **116**, 77-81 (1969)

[12] W.E. Spear i P.G. Le Comber, Solid State Com., **17**, 1193 (1975)

[13] "Hidrogenated Amorphous Silicon", Part A, J.I. Pankove (ed.) Academic Press, Orlando, 1984

[14] J.C.Anderson i S.Biswas, J. Non-Crys. Sol., 77-78, 817 (1985)

[15] S.Veprek, Thin Solid Films, 130, 135-154 (1985)

[16] J.C. Knights, Philos. Mag., **34**, 663 (1976)

[17] T. Hirao, K. Mori, M. Kitagawa, S. Ishihara, M. Ohno, S. Nagata i M.Watanabe, J. Appl. Phys., **52**, 7453 (1981)

[18] D.E.Carlson, Prog. Cryst. Growth Charact., **4**, 173 (1981)

[19] B.Drevillon, J. Huc, A. Lloret, J. Perrin, G. de Rosny, i J.P.M. Schmitt, Appl. Phys. Lett., **39**, 646 (1980)

[20] J. Andreu, G. Sardin, J. Esteve i J.L. Morenza J. of Phys. D : Appl. Phys.,**18**, 1339 (1985)

[21] A. Garscaden i K.G. Emeleus, Proc. Phys. Soc., **79**, 535 (1962)

[22] A. Boschi i F. Magistrelli, Il Nuovo Cimento, **29**, 487 (1963)

[23] F.F. Chen a "Plasma Diagnostic Thechniques", R.H. Huddlestone i S.L. Leonard (eds.), Academic Press, New York, 1965, p.113

[24] P.M. Chung, L. Talbot i K.J. Touryan, "Electric Probes in Stationary and Flowing Plasmas", Springer-Verlag, Berlin, 1975

[25] L. Schott a "Plasma Diagnostics", Lockte-Holtgreven (eds.) North Holland, Amsterdam, 1968, 668

[26] L. Schott, "Reactions under plasma conditions", M. Vegunoplan (ed.), Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 515

[27] A.S. Roberts i W.H. Bennet, J. Appl. Phys., **35**, 3434 (1974)

[28] J.A. Simpson, Rev. Sci. Instrum., **32**, 1283 (1961)

[29] D.D. Neiswender i F.C. Kohout, Rev. Sci. Instrum. **43**, 1475 (1972)

[30] D.M. Goebel, Phys. Fluids, **25**, 1093 (1982)

[31] I.Alexeff, W.D. Jones i D. Montgomery, Phys. Fluids, **11**, 167 (1968)

[32] C.W. Murphy, I.A. Alexeff, S. Aihara i H. Ikegami, Bull. Am. Phys. Soc., Series II, **18**, 1295 (1973)

[33] A.M.Pointu a "Reactivité dans les plasmas. Aplications aux lasers et le traitement de surfaces", A.M.Pointu i A.Ricard (eds.), Les Editions de Physique, 1983

[34] N.St. Braithwaite, N.M.P. Benjamin i J.E. Allen Proc. 7th International Symposium on Plasma Chemistry, C.J. Timmermans (ed.), Eindhoven, 1985, p.564

[35] J.Andreu, G.Sardin, J.Esteve i J.L.Morenza, J. of Phys. D: Appl. Phys. (Acceptat)

[36] J.Perrin, J.P.M. Schmitt, G. de Rosny, B.Drevrillon, J.Huc i A.Lloret., Chem. Phys., **73**, 383 (1982)

[37] A.M. Howatson "An introduction to gas discharges", Pergamon Press, Oxford, 1976

[38] Handbook of Chemistry and Physics., R.C. West (ed.), CRC Press, Boca Raton, 1983, p.E195

[39] G. Turban (1981) These d'Etat, Université de Nantes

[40] S. Tsuda, S.Tarui, H.Haku, Y. Nakashima, Y. Hishikawa, S. Nakano i Y Kuwano, J. Non-Cryst. Sol., **77-78**, 845 (1985)

[41] Y. Ashida, Y. Mishima, M. Hirose, Y. Osaka i K.Kojima, Jap. J. Appl. Phys., **23**, L129 (1984)

[42] A.M. Antoine, B. Drevillon i P. Roca. J. Non-Cryst., Sol. **77-78**, 769 (1985)

[43] A. Matsuda, K. Kumagai i K. Tanaka, Jap. J. Appl. Phys., **22**, L34 (1983)

[44] T. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose i Y. Osaka, Appl. Phys. Lett., **37**, 1084 (1980)

[45] S. Veprek, a "Proc. 7th International Symposium on Plasma Chemistry", C.J. Timmermans (ed.), Eindhoven, 1985, p.74

[46] M. Konumo i S.Veprek a "Proc. 7th International Symposium on Plasma Chemistry", C.J. Timmermans (ed.), Eindhoven, 1985, p.95

[47] K.N. Leug, T.K. Samec i A. Lamm, Phys. Lett., **51A**, 490 (1975)

[48] L. Schott, a "Reactions under plasma conditions", M. Vegugoplan (ed.), Willey-Interscience, New York, 1971, p. 521

[49] B.Champman "Glow discharge processes" John Willey, New York, 1980

[50] Z.F. Ma i N. St. J. Braithwaite, a "Proc. 7th International Symposium on Plasma Chemistry", C.J. Timmermans (ed.), Eindhoven, 1985, p.255

[51] J.D. Swift i M.J.R. Schwar "Electric probes for plasma diagnostics", Iliffe, London, 1970

[52] J. Bretagne, G. Delouya, G. Corse, M. Capitelli i M. Bacal, J. Phys. D: Appl. Phys., **18**, 811 (1985)

[53] P. Kocian, J. Non-Cryst. Sol., 35-36, 195 (1980)

[54] B. Drevillon, J. Perrin, J.M. Siefert, J. Huc, A.Lloret, G. de Rosny i J.P.M. Schmitt, Appl. Phys. Lett., **42**, 801 (1983)

[55] P. Roca Cabarrocas, A.M. Antoine, B. Drevillon i J.P.M. Schmitt, Proc. 7th Int. Sym. on Plasma Chem. C.J. Timmermans (ed.), Eindhoven, 1985, p.136

[56] B. Drevillon i F. Vaillant, Thin Solid Films, **124**, 217 (1985)

[57] B. Devrillon i M. Toulemonde, J. Appl. Phys., **58**, 535 (1985)

[58] J. Perrin (1983) These d'Etat. Ecole Polytechnique.

[59] J. Perrin i J.P.M. Schmitt a "Recativité dans les plasmas", A.M. Pointu i A. Ricard (eds.), Les Editions de Physique, 1983, p.91

[60] J.J. Hanak, J. Non-Cryst. Sol., 77-78, 773 (1985)

[61] J.Andreu, G.Sardin, J.C.Delgado, J.Esteve i J.L.Morenza, Vacuum (En Premsa)

[62] J.L.Andújar, J.Andreu, G.Sardin, J.C.Delgado, J.Esteve i J.L.Morenza, Sol. Energy Mat. (En premsa)