



**UNIVERSITAT DE BARCELONA**  
**DEPARTAMENT DE FÍSICA APLICADA I ELECTRÒNICA**  
Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona

**ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS:  
APORTACIONES A LA TÉCNICA  
Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS FINAS DE a-C:H Y DE a-Si:H**

**Francisco López Fernández**

Memoria presentada para optar al  
grado de Doctor en Ciencias Físicas  
Barcelona, Junio de 1993.

**Programa de doctorado: Tecnología y Caracterización de Materiales (bienio 1986-1988)**  
**Tutor: Dr. Josep Lluís Morenza Gil**  
**Directora de tesis: Dra. María Victoria García-Cuenca Varona**

## ***CAPÍTULO 4***



## CARACTERIZACIÓN DE CAPAS FINAS DE a-Si:H MEDIANTE SIMS

Este último capítulo se dedica a la caracterización de capas finas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H). La caracterización se centra básicamente en la detección, mediante SIMS, del hidrógeno contenido en las capas, por ser este un elemento fundamental en las características de las mismas.

El capítulo está estructurado en tres temas principales; el primero consiste en un estudio de las condiciones experimentales óptimas para la detección del hidrógeno con SIMS [López et al. (a)]; a continuación se estudia la distribución del hidrógeno en el interior de diferentes series de capas y un efecto de acumulación del mismo en la intercara [López et al. (b)]; finalmente, se realiza un estudio de la difusión del hidrógeno bajo diferentes tratamientos térmicos [López et al. (1993)].

## 4.1 Introducción

Los semiconductores amorfos presentados en forma de capa fina se han revelado como una excelente alternativa a sus homólogos cristalinos, ya que su coste de fabricación es considerablemente inferior, al mismo tiempo que su tecnología permite hacer depósitos sobre grandes superficies. Entre los más importantes de este tipo de materiales se encuentran las capas finas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H).

Chittick y otros (1969) mostraron por primera vez como el a-Si:H producido por descarga luminiscente en gas silano ( $\text{SiH}_4$ ), podía prepararse con una baja concentración de defectos y que añadiendo fosfina se conseguía material dopado. Las propiedades semiconductoras del silicio amorfo hidrogenado [Yamaguchi y Morigaki (1991)] junto a su bajo coste de fabricación, lo han convertido en un material de gran interés en la industria de dispositivos en capa fina.

El Laboratorio de Capas Finas de la Universidad de Barcelona entra en 1984 en un programa de investigación dirigido al desarrollo de la tecnología y caracterización del a-Si:H en el estado español. Desde entonces, se vienen realizando numerosos trabajos de investigación sobre la fabricación de capas finas de a-Si:H y su caracterización mediante diferentes técnicas [Andreu (1986), Sardin et al. (1986, 1988), Sardin y Morenza (1990), Delgado (1989), Delgado et al. (1992), Andújar et al. (1989), Canillas et al. (1989), Andújar (1990), Kasaneva (1990), Canillas (1991), Serra (1991), Roch (1991), López et al. (1993)].

La facilidad con que es posible realizar depósitos de a-Si:H sobre grandes superficies, apunta de inmediato hacia aplicaciones típicas como las células solares, pantallas planas para visualizadores y otras como la electrofotografía o la microelectrónica. En el campo de la conversión fotovoltaica se está trabajando en la obtención de fopilas de alto rendimiento. Se han conseguido rendimientos del 11.8 % con estructuras p-i-n de unión simple y del 13 % con estructuras tipo tándem [Madam (1989)], aunque los productos comerciales actuales están entre el 4% y 6%. La aplicación a la electrofotografía se concentra en la fabricación de tambores de máquinas fotocopiadoras e impresoras láser [Shimizu (1989)]. También se están desarrollando aplicaciones dedicadas a sensores de

imagen. En el campo de la microelectrónica, los transistores en capa fina de a-Si:H presentan un gran número de aplicaciones. Permiten crear matrices para direccionamiento de pantallas de cristal líquido, crear dispositivos de entrada/salida en informática, cabezales de impresora y también se están desarrollando transistores para tensiones altas. También existen aplicaciones que aprovechan sus propiedades estructurales y ópticas como son los recubrimientos de vidrios reflectores de calor o recubrimientos de protección de componentes ópticos.

La limitación más importante en las aplicaciones del a-Si:H es la degradación de sus propiedades con el tiempo de uso de los dispositivos, especialmente de las células fotovoltaicas que ven como paulatinamente va disminuyendo su rendimiento. Dada la importancia de este material, existe una intensa investigación dirigida a conseguir capas finas que no se degraden con el tiempo, o que al menos, tengan una vida lo bastante larga para hacer rentable su aplicación. Se sabe que el H está directa o indirectamente implicado en dicha degradación, aunque aún no están bien esclarecidos los mecanismos precisos a través de los cuales ocurre el fenómeno. Para mejorar las características del material es preciso conocer la relación entre las propiedades de las capas y los parámetros tecnológicos de fabricación. En particular el papel del hidrógeno en la estructura atómica, en la estructura electrónica y en el proceso de dopado [Labidi et al. (1991)], es un problema aún no resuelto que tiene que abordarse desde una perspectiva experimental y también fundamental.

La detección del H es pues un objetivo primordial para la caracterización del a-Si:H dada la importancia de este elemento en el material. El SIMS es una de las pocas técnicas de análisis capaces de detectar el H y proporcionar una información del contenido y distribución en profundidad del mismo. El hidrógeno tiene la particularidad de tener la masa unidad y la estructura electrónica más simple de los elementos por lo que deja de ser útil una técnica de análisis importante como el AES (Auger Electron Spectroscopy). También hay que descartar el XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) debido a que la sección eficaz del efecto fotoeléctrico para el H es muy baja.

El principal obstáculo en la detección del H con SIMS es la gran señal de fondo (background) en condiciones experimentales ordinarias, por esta razón, a pesar de la gran

#### 4.1 Introducción

sensibilidad del SIMS, el límite de detección del H es una concentración mínima de unos  $10^{18}$  at/cm<sup>3</sup> [Eicke y Bilger (1990)]. A pesar de este inconveniente, el SIMS puede ser una técnica muy adecuada si se tienen en cuenta algunas precauciones sobre las condiciones y parámetros de análisis que se han de emplear.

La forma en que el hidrógeno se enlaza a la red de silicio y la forma en que puede moverse a través de ella son mecanismos de mucho interés para conocer el papel que el H juega en el silicio amorfo. Por ello existe un amplio estudio sobre la difusión del H a alta temperatura tanto dentro del material como de la desorción en la superficie [Tong (1989)]. La difusión del H en el a-Si:H se ha estudiado por numerosos autores en diferentes condiciones y por diferentes métodos. Sin embargo, los mecanismos precisos que determinan la difusión del H en el a-Si:H siguen siendo tema de discusión. La difusión del hidrógeno en general se ha estudiado principalmente por Espectroscopía de Efusión Térmica (Thermal Effusion Spectroscopy, TES) [Beyer y Wagner (1982), Beyer (1985, 1991), Beyer et al. (1989, 1991), Sardin (1986 y 1988), Chou (1987), Street (1991)] y por SIMS [Street (1987, 1988 y 1991), Shinar (1989), Carlson y Magee (1978), Nakamura (1990)], aunque también han dado resultados útiles otras técnicas tales como el ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) [Tang (1990 y 1991), Van den Boogard (1991)], el NRA (Nuclear Reaction Analysis) [Clark et al. (1977)], el NMR (Nuclear Magnetic Resonance) [Vanderheiden (1987)], o el SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry) [Sopka y Oechsner (1989)].

Las condiciones óptimas para la detección del H en el a-Si:H, validas en nuestro sistema, se han determinado mediante un estudio previo a la caracterización, al que dedicamos un apartado. Una vez obtenidas y aplicadas estas condiciones se han analizado varias series de muestras con parámetros tecnológicos que varían de forma sistemática. El estudio nos permite comparar los contenidos y distribuciones de H entre diferentes muestras, y un efecto de migración y acumulación de H en la intercara capa/substrato. También se estudia la difusión del H dentro y hacia afuera del material al someter las capas no dopadas a diferentes temperaturas durante diferentes tiempos. En base a los parámetros obtenidos por SIMS en el estudio de la difusión, se ha simulado el espectro de efusión térmica de la capa encontrándose buen acuerdo con el resultado experimental.

## 4.2 Detalles experimentales

Las capas finas de  $\alpha$ -Si:H han sido depositadas por descomposición de silano ( $\text{SiH}_4$ ) en descarga luminiscente de RF en un reactor de tipo PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), los detalles experimentales pueden encontrarse en Andújar et al. (1989) y Andújar (1990). Las medidas de SIMS se han realizado en la microsonda iónica Atomika A-DIDA 3000-30 descrita en el capítulo 1 de este trabajo.

Para el estudio del fondo y condiciones de análisis para el H se han realizado perfiles del H y del Si, cambiando las condiciones de análisis de intensidad, área de barrido y presión. Se han utilizado iones  $\text{O}_2^+$  acelerados a 9 keV como haz primario, y ambos modos de detección de iones secundarios, positivos y negativos. Los perfiles se han tomado después de una erosión previa para limpiar la superficie, en un tiempo relativamente corto durante el cual no cabe esperar que varíe significativamente el contenido de H ni la presión residual de la cámara de análisis. Como representante del Si en la detección de positivos se ha tomado el isótopo  $^{29}\text{Si}^+$  para proteger el detector de iones, ya que el isótopo mayoritario,  $^{28}\text{Si}^+$  proporciona una señal excesivamente alta ( $> 10^6$  c/s). En la detección de negativos la señal del Si es más baja por lo que en este modo se ha detectado el  $^{28}\text{Si}^-$ .

Todos los perfiles se han realizado cambiando por turnos las siguientes condiciones:  $1300 \times 1300 \mu\text{m}^2$ ,  $650 \times 650 \mu\text{m}^2$ ,  $390 \times 390 \mu\text{m}^2$  y  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$  como áreas de barrido; y 500 nA, 50 nA y 5 nA como intensidades primarias. La condición  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$  a 500 nA no se ha empleado por los posibles efectos de foco que podrían producirse. Las mediciones se han realizado a dos valores de la presión residual en la cámara de análisis ( $P_1 = 2 \times 10^{-7}$  Pa y  $P_2 = 2 \times 10^{-6}$  Pa), que supondremos proporcional a la presión parcial de gases de H. También hemos registrado la intensidad de la señal de H y Si cuando el haz está desconectado y cuando pasa libremente hasta el fondo de la cámara sin interceptar muestra alguna, estrategia que puede ser útil para determinar ciertas fuentes de fondo. Comparando dos perfiles en las mismas condiciones con puerta electrónica del 60% y el 10% respectivamente, no se ha observado variaciones sustanciales por lo que seleccionamos el valor del 60% para aumentar el conteo estadístico.

En la caracterización de las capas se han usado 500 nA de iones  $\text{O}_2^+$  acelerados a



#### 4.2 Detalles experimentales

6 keV para el haz primario mientras se detectaban los iones secundarios positivos. Según los resultados del estudio del fondo de H, estas condiciones nos han permitido obtener información cuantitativa de la concentración de H en profundidad desde concentraciones de unos 0.05 at% en condiciones de análisis ordinarias, con una presión residual en la cámara de análisis de unos  $2 \times 10^{-7}$  Pa, con lo que nos situamos unos dos órdenes de magnitud por encima del límite de detección del H durante la medición del mismo en las capas, manteniendo al mismo tiempo una velocidad de erosión razonable en el perfil en profundidad. Para reducir efectos de borde de cráter, se ha empleado un rastreo del haz de  $600 \times 600 \mu\text{m}^2$  y una puerta electrónica del 30%.

Durante la realización de los perfiles el voltaje aplicado al portamuestras se ajustó dinámicamente para mantener la transmisión óptima de los iones secundarios a lo largo de todo el análisis según López et al. (1992), donde se demostró que esta corrección es necesaria en este tipo de muestras).

### 4.3 Estudio del fondo y condiciones de análisis para el hidrógeno en el $\alpha$ -Si:H

Las fuentes de fondo (background), que en lo sucesivo abreviaremos como BG, más importantes en los análisis de SIMS ya han sido reportadas por numerosos autores (interferencia de masas, efectos de borde del cráter, efectos de memoria, contaminación del haz primario, deposición de gases residuales sobre la superficie de la muestra, ionización de gases por el haz primario etc.) [Magee (1982), Frenzel y Maul (1982), Hofman, (1982), Cleg (1986), Kobajachi et al. (1988 y 1989), Benninoven (1987)]. Es posible discriminar entre fuentes de BG analizando el comportamiento característico de las señales correspondientes a cada una de ellas con respecto a cambios en los parámetros de bombardeo.

Kobajachi et al. (1988 y 1989) han desarrollado un método cuantitativo al que llamaron método de Análisis de Fuentes de Fondo (BGA) que aplicaron al estudio de trazas de carbono en GaAs, suponiendo que las señales de carbono provenían de tres fuentes: adsorción de carbono sobre la superficie de la muestra, efectos de memoria y/o ionización de carbono gaseoso, y el carbono contenido en el GaAs, usando la intensidad del haz primario, el área de rastreo y la presión parcial como los parámetros principales de bombardeo. Nosotros hemos aplicado las bases de este método con algunas diferencias en parte de nuestro estudio, a fin de evaluar la influencia de diferentes fuentes de BG para el H en capas finas de  $\alpha$ -Si:H. Se sabe que en el análisis de H con SIMS [Scilla (1986), Wilson (1986 y 1987), Eicke et al. (1989), Eicke y Bilger (1990)], el límite de detección, en condiciones de análisis rutinarias, está determinado por la adsorción de los gases residuales de la cámara sobre la superficie de la muestra. Sin embargo, no se ha reportado un estudio completo de las condiciones de análisis para el hidrógeno por SIMS, al menos, aplicado al caso del  $\alpha$ -Si:H, a fin de discriminar las señales de fondo o de cuantificar su efecto.

En este apartado, además de la adsorción de gases residuales, hemos investigado otras fuentes de fondo para el hidrógeno que bajo ciertas condiciones pueden influir significativamente en la señal obtenida. Nuestro estudio lo realizamos bombardeando con

iones de  $O_2$ , tanto en detección de iones positivos como de negativos en un instrumento de tipo cuadrupolar. Demostramos que algunos efectos relacionados con electrones secundarios tales como ionización del gas residual, desorción estimulada por electrones (DEE) en la superficie de la muestra y superficies cercanas a la zona de análisis, electrones libres que alcanzan el detector de iones, etc., son posibles fuentes de BG que pueden contribuir a la intensidad secundaria medida del H, alcanzando mayor importancia en el caso de detección de iones negativos. Con la finalidad de discriminar entre diferentes fuentes de BG, estudiamos el comportamiento de las señales variando los parámetros de análisis. Además de los parámetros principales, intensidad primaria  $I_p$ , área de rastreo  $S$ , y presión del gas residual  $P_0$ , consideramos las señales medidas con el haz primario desconectado, con el haz pasante sin impactar sobre la muestra, con bombardeo exclusivo de electrones, y comentaremos la importancia de un ajuste correcto de los parámetros de la óptica iónica secundaria (OIS) del espectrómetro de masas.

Aunque no se trata de una fuente de BG propiamente dicha, un mal ajuste de los parámetros de la óptica secundaria pueden dar origen a una falsa señal con un efecto práctico equivalente a una señal de BG. Nos referimos exclusivamente a un instrumento de tipo cuadrupolar, donde aparece siempre una discontinuidad en el espectro de masas cuando nos acercamos a la masa 0 una donde se observa un pico de gran intensidad. La masa de valor unidad representativa del H es la más cercana a esta zona y podría solaparse con la señal mencionada si se tiene un ajuste incorrecto de los parámetros de la óptica secundaria ( $\Delta M$ , energía de paso, etc.). En nuestro análisis se ha puesto especial interés en las condiciones de ajuste de los parámetros de la óptica secundaria para evitar una posible contribución del mencionado efecto. El pico de señal correspondiente a la masa 1 aparecía totalmente separado de la discontinuidad a 0 una para las intensidades máximas que se han medido con lo que queda descartada la contribución de este pico a la señal del hidrógeno.

El conjunto de nuestras condiciones experimentales nos permiten eliminar las fuentes de BG de efectos de neutros y contaminación del haz primario (cañón de iones con filtro de Wien y deflexión del haz), efectos de cráter (rastreo con puerta electrónica), y en el caso del  $^1H$  también queda eliminado el BG por interferencia de masas; por tanto, estas

fuentes de BG no serán consideradas en el estudio.

Algunos de los métodos y conclusiones presentados pueden ser útiles en análisis de otros materiales con SIMS. Aquí damos una información útil y práctica para la discriminación y control de las señales de BG de H en el a-Si:H, el mayor problema en el análisis de hidrógeno con SIMS.

#### 4.3.1 Resultados experimentales y discusión

Hemos investigado la dependencia de la señal de H con diferentes parámetros y condiciones convenientemente seleccionados para obtener los perfiles adecuados para el análisis del fondo. Resultados previos bombardeando con  $\text{Ar}^+$  revelaron que los límites de detección para el H en el a-Si:H eran más altos que para el  $\text{O}_2^+$ , efecto que presumiblemente es consecuencia de la menor ionización del H con aquella especie, y por tanto hemos centrado el estudio seleccionando el oxígeno como especie primaria. Una vez seleccionada la especie del haz primario nos quedan dos modos de análisis posibles según el tipo de iones secundarios que vayamos a detectar, los positivos o los negativos. En los análisis donde se utiliza el Cs para el haz primario, suele emplearse la detección del H<sup>-</sup> como especie secundaria ya que en estas condiciones la probabilidad de ionización negativa del H es mayor que la positiva. Con el oxígeno ambas probabilidades son semejantes por lo que a priori ambos modos de detección son posibles candidatos. Comparando dos perfiles en las mismas condiciones con puerta electrónica del 60% y el 10% respectivamente, no se ha observado variaciones sustanciales por lo que seleccionamos el valor del 60% para aumentar el conteo estadístico.

Las muestras usadas en el análisis son capas finas de a-Si:H que contienen un 4% de átomos de H con distribución homogénea, depositadas a una temperatura de sustrato de 300 °C. Los datos obtenidos en el a-Si:H se comparan con los correspondientes en una oblea de Si donde no se ha introducido hidrógeno intencionadamente y por tanto consideraremos que la concentración de H en esta muestra está por debajo de los límites de detección. También haremos la suposición de que los efectos de matriz son los mismos

en la capa y en la oblea. Esta suposición viene apoyada por la observación de que las señales secundarias correspondientes al O y el Si, en los perfiles en profundidad, no cambian al entrar en el sustrato (Si).

#### 4.3.1.1 Dependencia de las fuentes de BG con los parámetros de ataque

Un parámetro importante en la detección de un elemento mediante SIMS es el *límite de detección*, definido como la concentración mínima de un elemento que puede detectarse con un instrumento determinado. El límite de detección depende de la transmisión del instrumento, de la eficiencia del detector, de la resolución de masas, de la intensidad del haz primario, de las fuentes de BG, etc.

Si la intensidad de los iones secundarios corresponde a la concentración del elemento en la muestra, dicha señal será proporcional a la intensidad total de los iones primarios  $I_p$  y a la concentración  $C$  (fijados los parámetros instrumentales). La concentración  $C$  que corresponde a una señal secundaria  $I_s$ , se calcula dividiendo dicha señal por la intensidad  $I_p$  incluyendo un factor,  $f$ , de calibración que podemos obtener de una muestra con concentración conocida, es decir,  $C = f \cdot I_s / I_p$ . La concentración que corresponde al límite de detección ( $C_{LD}$ ) la obtendríamos de la misma forma pero utilizando la señal medida,  $I_s'$ , en una muestra con concentración cero (pero iguales efectos de matriz, es decir igual  $f$ ), con la misma  $I_p$ :  $C_{LD} = f \cdot I_s' / I_p = C \cdot I_s' / I_s$ . La señal  $I_s'$  tiene una dependencia con los parámetros de ataque ( $I_p$ ,  $S$  y  $P_o$ ) que depende de la fuente de BG que la produce.

Siguiendo las bases para el análisis del fondo, hemos observado la dependencia de la señal de H cambiando los parámetros de bombardeo. A continuación repasaremos el comportamiento característico de las principales fuentes de BG.

Cuando la señal de BG es producida por adsorción de gases residuales sobre la superficie en análisis, se alcanza una condición estacionaria después de un tiempo de ataque suficientemente largo, en la cual el número de moléculas arrancadas por unidad de tiempo es igual al de las moléculas que se depositan. Se supone que los coeficientes de adsorción

y de desorción del gas sobre la superficie se mantienen constantes. Por lo tanto, se espera que la señal correspondiente a esta fuente de BG sea constante al cambiar la intensidad de los iones primarios ( $I_p$ ) (después de un tiempo), y proporcional al área de barrido ( $S$ ) y la presión parcial residual ( $P_0$ ). Por tanto, si la fuente de BG que limita la señal es la adsorción de gases sobre la superficie, el límite de detección es inversamente proporcional a  $I_p$ , y proporcional a  $S$  y  $P_0$ .

La señal de BG de efecto de memoria es originada por la re-adsorción sobre la superficie de la muestra de los átomos y moléculas acumulados en los electrodos de extracción o superficies próximas a la muestra, y por las moléculas depositadas procedentes de una erosión previa a la actual, siendo estas re-erosionadas por los iones secundarios. Se deduce fácilmente que la intensidad de la señal de BG por efecto de memoria es proporcional a  $I_p$  y  $S$ . Consecuentemente, si la fuente de BG que limita la señal es el efecto de memoria, el límite de detección es proporcional a  $S$ .

También es posible la contribución de la señal de BG producida por la ionización de la fase gas a consecuencia de los encuentros entre moléculas del gas con los iones primarios. La intensidad de la señal correspondiente será proporcional a  $I_p$  y  $P_0$ . Por tanto, el límite de detección será proporcional a  $P_0$ .

En este trabajo, también hemos investigado otras posibles fuentes de BG de H en  $\alpha$ -Si:H como son los efectos relacionados con electrones secundarios e iones secundarios, es decir, ionización del gas residual, desorción estimulada por electrones (DEE) desde superficies cercanas a la muestra, y electrones de fondo que alcanzan el detector.

En la tabla 4.1 se resumen las principales fuentes de BG y los parámetros relacionados con su discriminación o evaluación, algunos de los cuales se discutirán en los próximos apartados.

#### 4.3.1.2 Detección de positivos

En la figura 4.1 se representa un perfil de  $^1\text{H}^+$  en el  $\alpha$ -Si:H cambiando la intensidad primaria y el área de barrido tomado a presión baja ( $P_l$ ). En el mismo perfil, se ha incluido

4.3 Estudio del fondo y condiciones de análisis para el hidrógeno en el  $\alpha$ -Si:H

**Tabla 4.1** Resumen de las principales fuentes de fondo (BG) y parámetros útiles en la discriminación o evaluación de las mismas.

Fuente de fondo	$I_p$	S	$P_0$	Otros
Interferencia de masas				- $\Delta M$ - Isótopos
Efectos borde de cráter	foco	foco		-Ventana electrónica -Foco efectivo
Efecto de memoria	X	X		-Historia del electrodo
Contaminación haz primario	X			-Separación de masas
Efecto de neutros				-Filtro de neutros
Gases residuales sobre superficie		X	X	-Paradas -Cambios de $I_p$
Ionización fase gas	X		X	-Haz pasante -N(E)
Efectos de electrones secundarios	X	X?	X?	-Bombardeo electrónico -N(E)
Electrones de fondo				-N(E) constante -uma -Magneto
Discontinuidad 0 uma (para H en cuadrupolos)				-Ajuste espectrómetro
Concentración en muestra	X			-Diferentes concentraciones

la señal del Si ( $^{29}\text{Si}^+$ ) usada como un indicador de la intensidad primaria. Se aprecia como la señal de H varía poco con respecto a variaciones del área de barrido,  $S$ , mientras que si depende claramente de la intensidad  $I_p$  que parece ser proporcional en la variación de 500 nA a 50 nA pero algo menor en la variación de 50 nA a 5 nA. Al tender hacia áreas de barrido más bajas también aumenta la dependencia de la señal con la  $I_p$  siendo casi proporcional cuando cambia de 50 nA a 5 nA con área de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ . Con respecto a la dependencia con el área de barrido, se observa una ligera dependencia a 5 nA, casi inapreciable a 50 nA, y ninguna variación a 500 nA. Si la señal medida en todas las condiciones estuviera originada únicamente por la concentración de H en la muestra, esta debería ser proporcional a la intensidad  $I_p$  e independiente del área  $S$ , por lo que se deduce que existe una contribución a la señal del H proveniente de una fuente de BG que influye más a intensidades bajas y áreas grandes.

La figura 4.2 muestra el perfil de  $\text{H}^+$  tomado en las mismas condiciones que el anterior pero realizado sobre la oblea de Si. En la oblea no se ha incorporado H intencionadamente, por tanto, asumimos que la señal de H correspondiente al contenido en la muestra está por debajo de los límites de detección, por lo que toda la señal medida corresponde a señal de fondo. Comparando las figuras 1 y 2, se ve que la intensidad de  $^1\text{H}^+$  siempre es mayor en la muestra de *a*-Si:H que en la oblea, tal como era de esperar. También es de resaltar las diferentes dependencias con respecto al área de barrido y a la intensidad primaria, revelando la mayor contribución relativa de las señales de BG dependientes de  $S$  en la muestra de Si.

La variación de la señal con respecto a variaciones de presión es otro comportamiento a estudiar para la identificación de las diferentes fuentes de BG, tal como se mencionó en el apartado anterior. Las figuras 4.3 y 4.4 representan las señales obtenidas en las mismas condiciones que en las figuras 4.1 y 4.2 pero medidas con una presión residual mayor ( $P_2$ ). Las señales son, en general, más altas, que las obtenidas con presión  $P_1$ , por lo que tenemos una contribución importante de una fuente de BG relacionada con el gas residual en la cámara. La señal  $\text{H}^+$  en el *a*-Si:H (fig. 4.3) muestra una variación mayor con respecto al área de barrido que en el caso de presión baja. En la muestra de Si (fig. 4.4), la dependencia de la señal con el área y con la intensidad no son muy diferentes



4.3 Estudio del fondo y condiciones de análisis para el hidrógeno en el a-Si:H

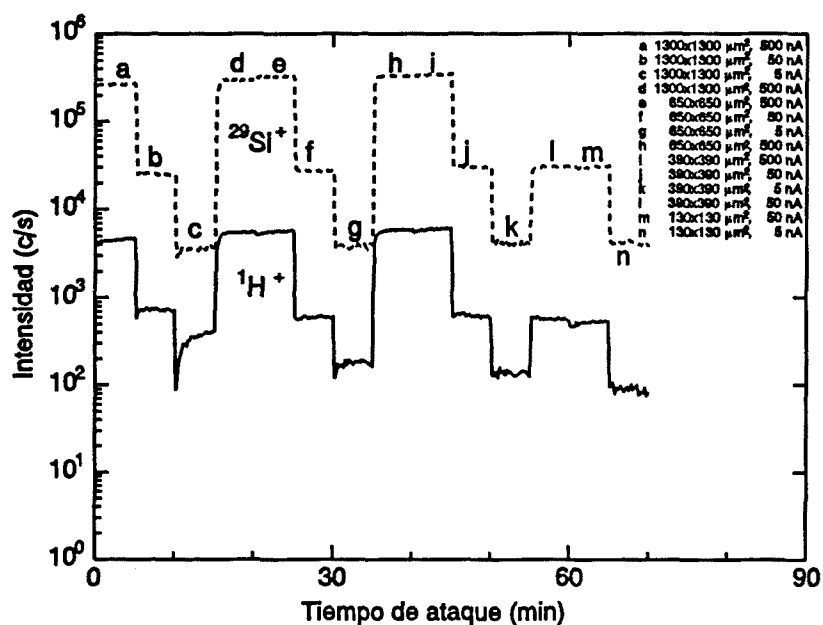


Figura 4.1 Perfil de las señales  $^1\text{H}^+$  y  $^{29}\text{Si}^+$  en el a-Si:H cambiando la intensidad primaria y el área de barrido a presión residual baja ( $P_1$ ).

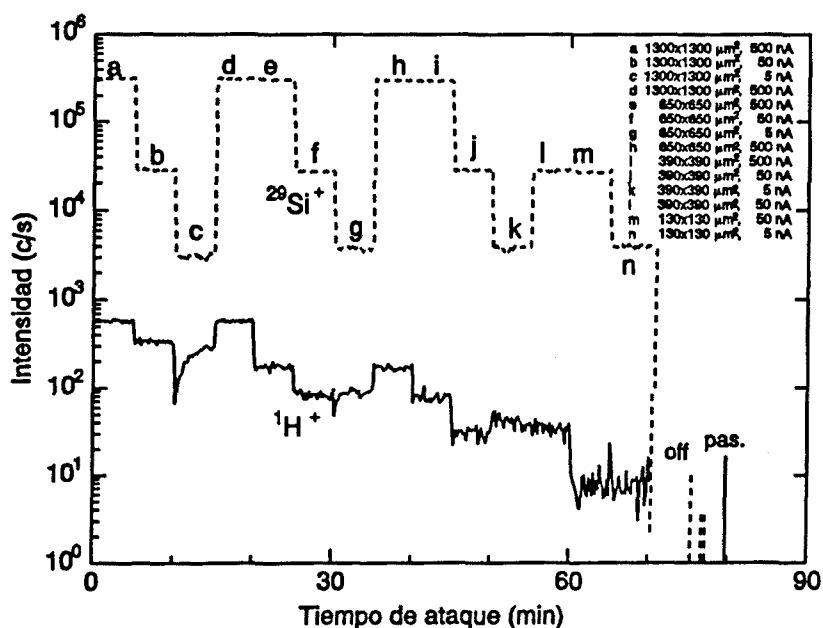


Figura 4.2 Perfil de las señales  $^1\text{H}^+$  y  $^{29}\text{Si}^+$  en el Si cambiando la intensidad primaria y el área de barrido a presión residual baja ( $P_1$ ).

a las correspondientes a  $P_1$  quedando como única diferencia principal el aumento de todas las señales en un factor constante.

El período de transición con la aparición de pico invertido que se observa en algunos casos al bajar la intensidad, (especialmente el cambio 50 nA  $\rightarrow$  5 nA a 1300x1300  $\mu\text{m}^2$ ) es un efecto típico producido por la deposición de gases sobre la superficie. Al bajar la intensidad primaria, el ritmo de deposición del gas es mayor que el ritmo de erosión por lo que la señal secundaria también lo es. Posteriormente, la capa superficial de gas adsorbido aumenta paulatinamente hasta que el ritmo de erosión equilibra ambos flujos de partículas alcanzándose el estado estacionario.

Según los datos comentados tendríamos una contribución importante de la fuente de BG originada por la adsorción de gases residuales sobre la superficie de la muestra. No obstante, en el caso del perfil sobre Si a  $P_2$  se mantiene cierta variación de la señal con respecto a  $I_p$  que corresponde a otro tipo de fuente de BG, y que en menor grado que la anterior contribuiría de forma apreciable. Según la discusión del párrafo anterior podría tratarse de efectos de memoria, ionización de la fase gas, o posibles efectos relacionados con electrones secundarios que discutiremos en el apartado siguiente.

La fuente de BG producida por la ionización de la fase gas por las colisiones entre iones primarios y moléculas del gas, a menos que la ionización ocurra en el limitado volumen donde los iones pueden ser extraídos, es poco probable que el ión producido en el evento sea detectado. En este caso, es de esperar que la intensidad de BG cambie en proporción con la intensidad primaria y con la presión residual del gas. En nuestro caso es de esperar una señal muy baja puesto que la probabilidad de colisión de una molécula del gas con un ión primario es muy baja a la presión total de  $1 \div 2 \times 10^{-9}$  Torr a la que trabajamos. Sin embargo, es posible comprobar la contribución de esta fuente de BG, midiendo la señal de H cuando el haz pasa a través de un agujero sin interceptar muestra alguna. En estas condiciones el haz primario impacta en el fondo de la cámara donde produce una cierta erosión atómica, lejos de la zona de extracción donde podrían detectarse los iones secundarios.

Con el haz desconectado, solo son posibles los efectos de electrones o ruido electrónico instrumental. En nuestro sistema, está comprobado que el ruido electrónico es

4.3 Estudio del fondo y condiciones de análisis para el hidrógeno en el a-Si:H

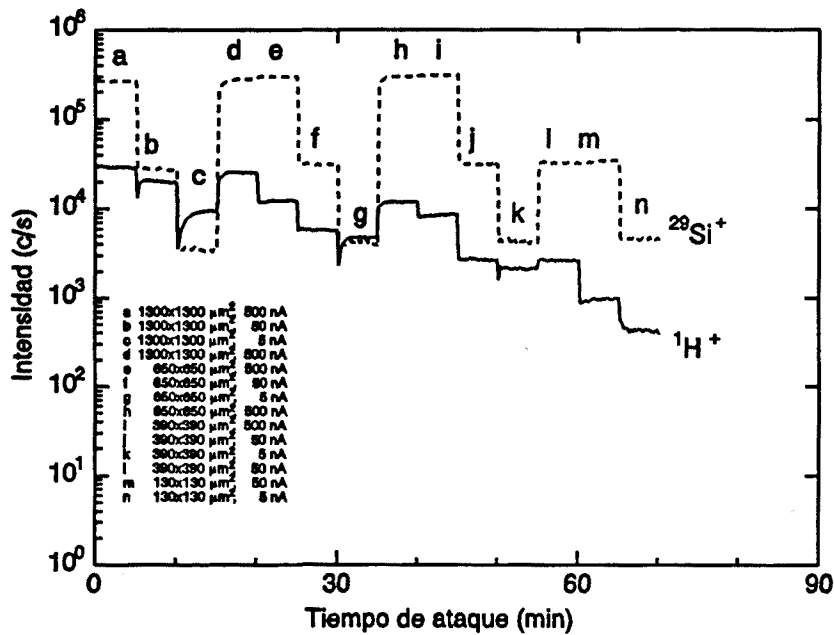


Figura 4.3 Perfil de las señales  $^1\text{H}^+$  y  $^{29}\text{Si}^+$  en el a-Si:H cambiando la intensidad primaria y el área de barrido a presión residual alta ( $P_2$ ).

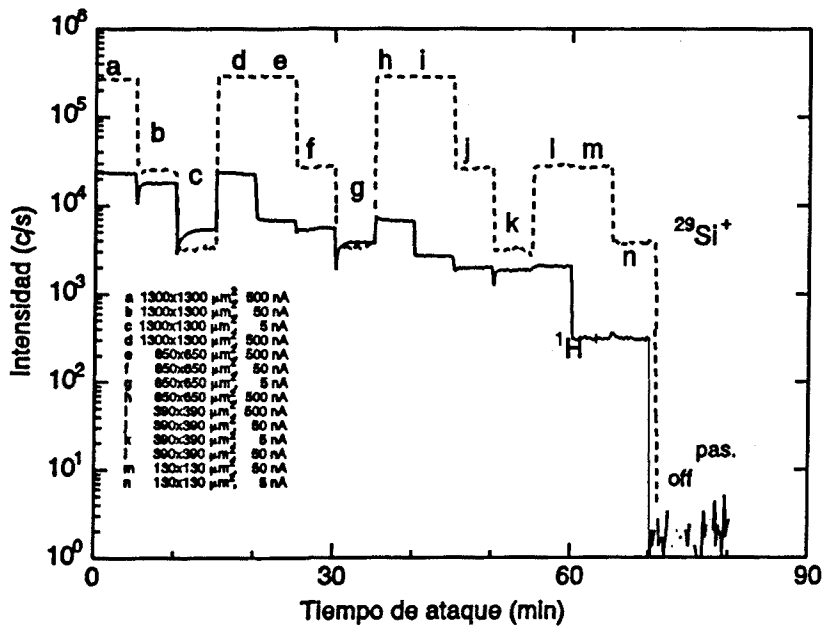


Figura 4.4 Perfil de las señales  $^1\text{H}^+$  y  $^{29}\text{Si}^+$  en el Si cambiando la intensidad primaria y el área de barrido a presión residual alta ( $P_2$ ).

suficientemente bajo como para no tener que considerarlo. En ninguno de los perfiles de iones positivos se ha observado un número significativo de cuentas en las condiciones de haz pasante o haz desconectado (fig. 4.2 y 4.4)

A partir de los datos anteriores y del dato inicial de la concentración de H en la muestra de a-Si:H (4% de H =  $1.8 \times 10^{21}$  at/cm<sup>3</sup>) podemos calcular el límite de detección en cada una de las condiciones de ataque. Como ya hemos mencionado anteriormente, el límite de detección también tiene un comportamiento característico respecto a las fuentes de BG, pero además tiene la ventaja de indicar directamente cuales son las mejores condiciones para el análisis independientemente de que sepamos o no cual es la fuente de BG que limita la señal.

En las figuras 4.5 y 4.6 se han representado los límites de detección en función de la intensidad primaria  $I_p$ , y del área de barrido  $S$  respectivamente. Se observa que al cambiar de 5 nA a 50 nA, el límite de detección es inversamente proporcional a la  $I_p$  (pendiente de logaritmos = -1) en todas las áreas de barrido y presiones (también con  $I_p > 50$  nA a la presión mayor). Al mismo tiempo se observa proporcionalidad con  $S$  para  $S > 130 \times 130 \mu\text{m}^2$  en todas las  $I_p$  y todas las  $P$  (y también a  $S < 130 \times 130 \mu\text{m}^2$  a  $P$  mayor), por lo que podemos deducir que para las condiciones  $5 \text{ nA} < I_p < 50 \text{ nA}$  y  $390 \times 390 \mu\text{m}^2 < S < 1300 \times 1300 \mu\text{m}^2$  predomina la señal de BG producida por adsorción de gases en la superficie. A  $I_p > 50$  nA y  $P_1$  pierde algo la proporcionalidad inversa con  $I_p$ , y también la proporcionalidad con  $S$  para  $S < 390 \times 390 \mu\text{m}^2$ , lo que indica que para estas condiciones comienza a contribuir otra fuente de BG distinta de la adsorción de gases sobre la superficie. Esta fuente de BG tampoco parece la originada por efectos de memoria puesto que en este caso el límite de detección se mantendría proporcional a  $S$ . La posibilidad de que pueda haber una influencia de fuentes de BG relacionada con los electrones la comentaremos en el siguiente apartado al hablar de la detección de negativos donde estos efectos son importantes y pueden determinar el límite de detección.

El límite de detección correspondiente a  $1300 \times 1300 \mu\text{m}^2$ , 5 nA y  $P_2$  en las figuras 4.5 y 4.6, aparentemente discordante, podría explicarse teniendo en cuenta que en estas condiciones podría dejar de cumplirse la hipótesis inicial de que el coeficiente de adhesión de los gases que contienen H a la superficie sea constante, por lo que la señal de fondo

4.3 Estudio del fondo y condiciones de análisis para el hidrógeno en el a-Si:H

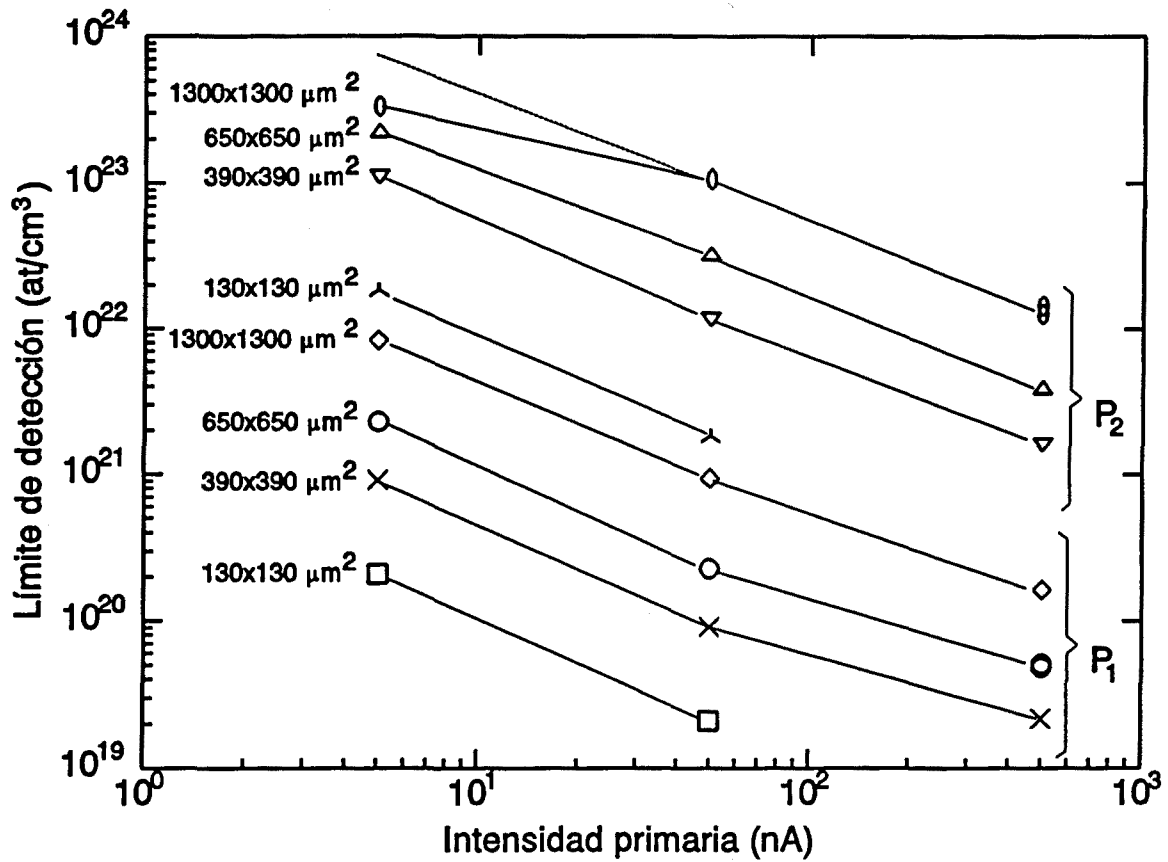


Figura 4.5 Límites de detección en función de la intensidad primaria  $I_p$  para las diferentes áreas de barrido y presiones en detección de positivos.

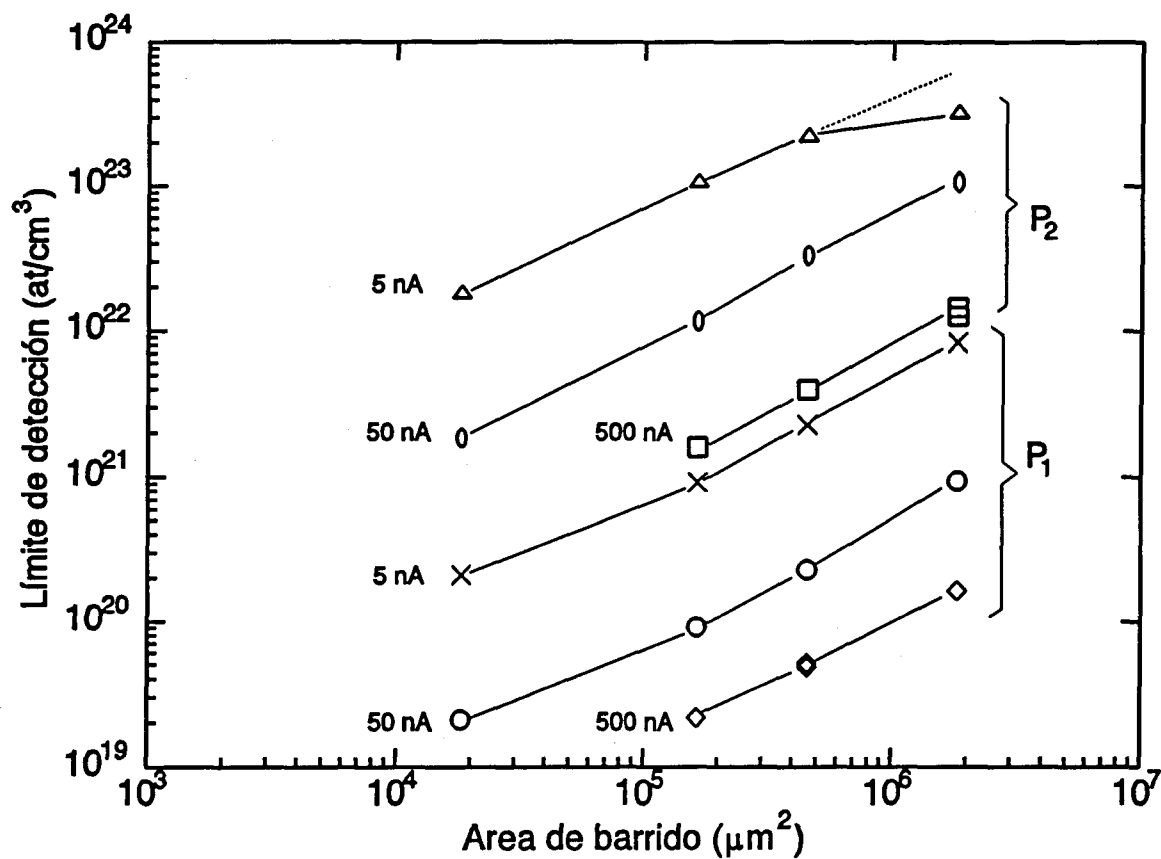


Figura 4.6 Límites de detección en función del área de barrido  $S$ , para las diferentes intensidades y presiones en detección de positivos.

correspondiente mostraría una dependencia con la  $I_p$ .

En los perfiles de las figuras anteriores vemos como el límite de detección del H depende de las condiciones de bombardeo. Las mejores de nuestras condiciones son aquellas en las que se obtiene el límite de detección más bajo, y corresponden a  $390 \times 390 \mu\text{m}^2$  a 500 nA o  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$  a 50 nA. Es posible alcanzar límites de detección del H más bajos que los anteriores (en el rango de  $10^{17}$  at/cm<sup>3</sup> en nuestro equipo) a base de bajar más la presión de vacío (hasta  $3 \times 10^{-10}$  Torr en nuestro equipo), y cambiar ligeramente las condiciones según las exigencias del análisis particular, con respecto al ritmo de erosión, corriente primaria, etc., sin embargo, debe tenerse en cuenta la razón de los valores del tamaño de cráter y de foco del haz a fin de evitar efectos de borde de cráter.

#### 4.3.1.3. Detección de negativos

En las figuras de la 4.7 a la 4.10 podemos ver los resultados equivalentes a los estudiados hasta ahora, con detección de negativos. Las figuras 4.7 y 4.8 corresponden a las señales con presión residual más baja ( $P_1$ ), mientras que las figuras 4.9 y 4.10 corresponden a presión más alta ( $P_2$ ).

El perfil en la figura 4.7 es similar al obtenido con detección de positivos en las mismas condiciones, aunque se aprecia que en los cambios de 50 nA a 5 nA, la señal del H varía de forma más proporcional que en positivos. En el perfil de la figura 4.8 tomado sobre Si predomina la dependencia de la señal de H con  $I_p$ , mientras que no varía significativamente con los cambios de  $S$ . Esto no está de acuerdo con que en la muestra de Si predomine la señal de BG correspondiente a gases depositados sobre la superficie como cabría esperar. Sin embargo si que aparecen resaltados los picos de transición en los cambios de intensidad, lo que parece algo contradictorio. Las diferencias entre los valores del perfil sobre a-Si:H y sobre el Si son menores que las obtenidas en el caso de positivos, ambos a  $P_1$ , lo que nos hace predecir que el límite de detección será mayor en el caso de negativos.

Con presiones parciales mayores (fig. 4.9 y 4.10) aparece claramente dependencia

de la intensidad de  $H^-$  con  $S$ , pero todavía se mantiene apreciable la dependencia en la intensidad primaria.

También en la condición de haz pasante se encuentran diferentes resultados entre los modos de detección positivo y negativo. En los dos valores de la presión parcial, a 500 nA se registran señales de  $1 \div 2$  c/s para el H, y  $\approx 2 \div 3 \times 10^1$  c/s para el  $^{30}\text{Si}$ . Estas señales son proporcionales a la intensidad primaria y no dependen del área de barrido ni de la presión de la cámara, por lo que hay que descartar la ionización del gas residual por interacción con el haz primario. Se ha comprobado que el espectro de energía de estas señales es un fondo constante, y el valor de las mismas registradas con haz pasante para otros iones es aproximadamente proporcional a la masa sintonizada con el espectrómetro. Todo ello, parece indicar que no son iones los responsables de la señal, por lo que tendría que tratarse de electrones.

En las figuras 4.11 y 4.12 se han representado los límites de detección en función de la intensidad primaria  $I_p$ , y del área de barrido  $S$  respectivamente. El comportamiento que cabría esperar si el límite de detección estuviera determinado por la adsorción de gases sobre la superficie solo parece observarse para presiones altas, áreas grandes e intensidades pequeñas. El límite de detección menor para los negativos parece estar determinado por otro tipo de BG con señal proporcional a  $I_p$  y no dependiente de  $S$ , que tampoco podría atribuirse a efecto de memoria, y que conduce a un límite de detección mayor que el obtenido en positivos. Esta misma tendencia es la que parecía observarse en el caso de positivos al aumentar la  $I_p$  y bajar la presión y el área, aunque en menor contribución.

Los efectos relacionados con los electrones libres y los secundarios son importantes en la detección de negativos debido a la polarización positiva del detector y del voltaje de extracción de la óptica secundaria [Frenzel y Maul (1982)]. La señal de BG producida por los electrones libres que alcanzan el detector puede ser reducida con un imán convenientemente colocado cerca del detector de forma que los electrones sean deflectados, teniendo la precaución de que el mismo campo no distorsione las trayectorias normales de los iones a medir. Las señales registradas para la condición de haz pasante en detección de negativos podría ser debida principalmente a electrones de fondo.

En cuanto a los electrones secundarios, pueden estar relacionados con ellos varios



4.3 Estudio del fondo y condiciones de análisis para el hidrógeno en el a-Si:H

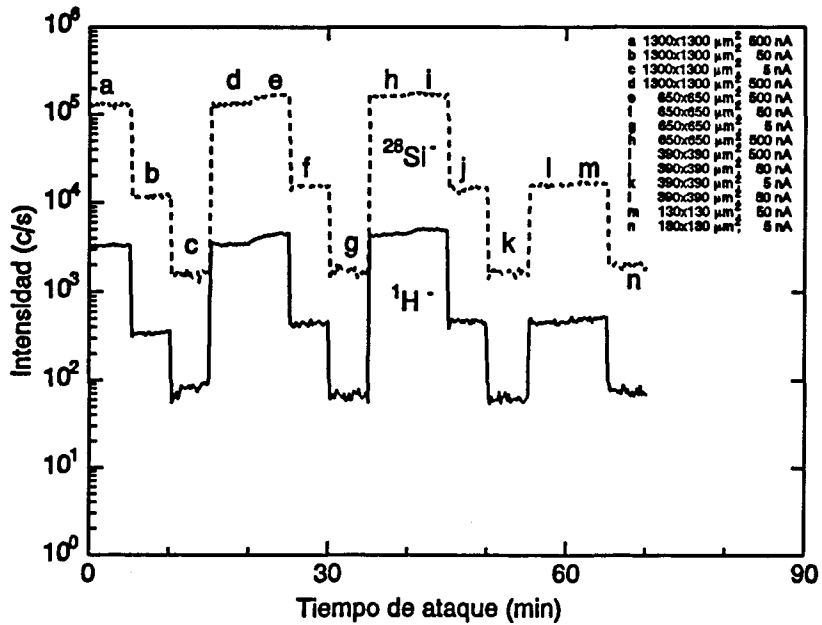


Figura 4.7 Perfil de las señales <sup>1</sup>H y <sup>28</sup>Si en el a-Si:H cambiando la intensidad primaria y el area de barrido a presión residual baja (P<sub>1</sub>).

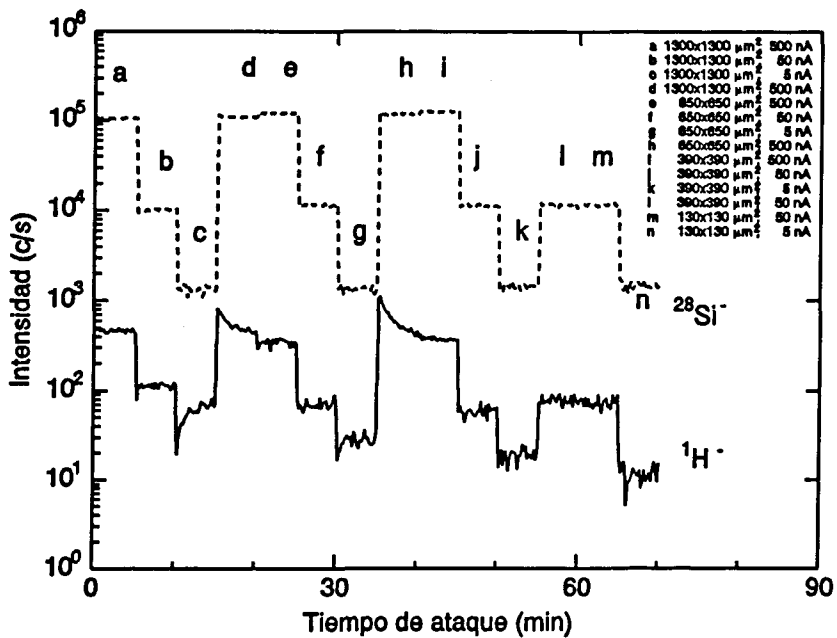


Figura 4.8 Perfil de las señales <sup>1</sup>H y <sup>28</sup>Si en el Si cambiando la intensidad primaria y el area de barrido a presión residual baja (P<sub>1</sub>).

4 CARACTERIZACIÓN DE CAPAS FINAS DE  $\alpha$ -Si:H MEDIANTE SIMS

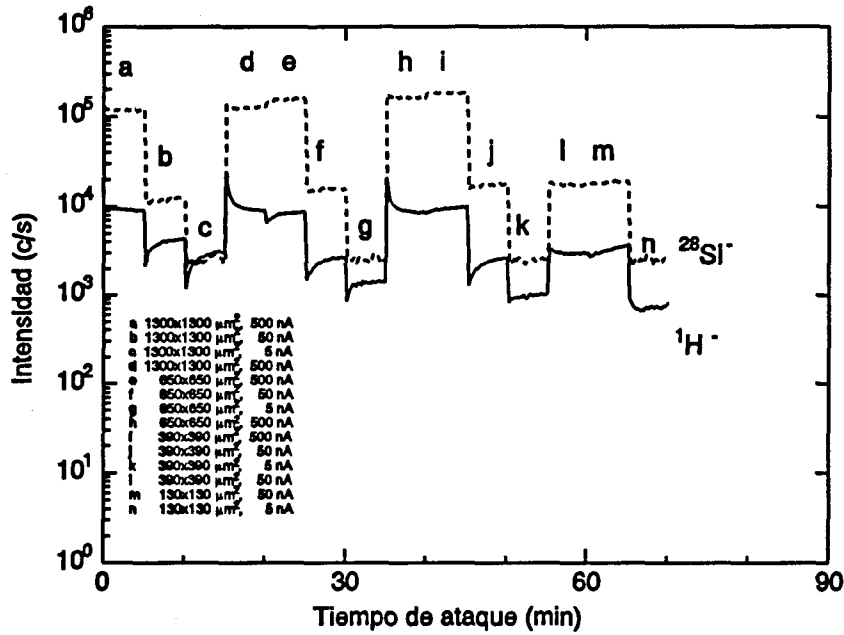


Figura 4.9 Perfil de las señales  $^1\text{H}^-$  y  $^{28}\text{Si}^-$  en el  $\alpha$ -Si:H cambiando la intensidad primaria y el area de barrido a presión residual alta ( $P_2$ ).

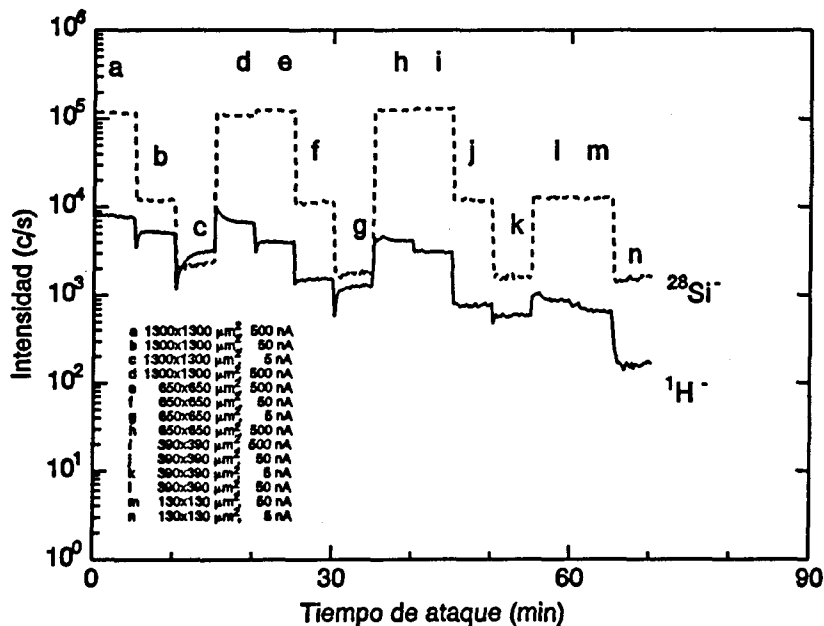


Figura 4.10 Perfil de las señales  $^1\text{H}^-$  y  $^{28}\text{Si}^-$  en el Si cambiando la intensidad primaria y el area de barrido a presión residual alta ( $P_2$ ).

efectos: desorción estimulada por electrones e ionización de gases depositados sobre la superficie de la muestra o superficies cercanas a la zona de análisis, ionización del gas residual y de material erosionado por impacto electrónico, electrones que alcanzan el detector sin pasar por el filtro de masas, electrones energéticos capaces de pasar el filtro de masas y llegar al detector, etc.

La dificultad de evaluar estos efectos estriba en que la cantidad de electrones secundarios cambia en proporción a la intensidad de los iones primarios, y por tanto, es difícil discriminar estas señales de las propias de la concentración en la muestra, por lo que ello podría ser la causa de los resultados poco claros en el modo de detección de negativos. Los efectos relacionados con electrones se ven realzados en el caso de la detección de negativos donde el análisis puede verse enormemente dificultado. Puede llegar a darse la situación de ser casi imposible el análisis cuando se emplea el cañón de electrones para la compensación de carga superficial en el análisis de aislantes.

En el modo de detección de negativos se aplica un potencial de extracción positivo de 100 V, el cual es capaz de atrapar electrones de baja energía. Estos electrones no son capaces de atravesar el filtro de masas pero si pueden desorber e ionizar gases y material de las superficies de la óptica secundaria donde inciden; algunos de los iones producidos pueden pasar el filtro y llegar al detector.

Otros efectos relacionados con electrones secundarios pueden estar originados por DEE de H en superficies fuera de la óptica secundaria, incluso de la propia muestra. Los diferentes efectos producidos por electrones secundarios pueden comportarse de forma diferente ante las diferentes condiciones de análisis. Algunos de estos efectos pueden estar también presentes en el análisis de positivos pero las señales serán menores debido a la polarización negativa del voltaje de extracción y del detector.

Lanzillotto y Magee (1990) demuestran que la DEE puede tener un efecto significativo en las señales iónicas secundarias y muestran espectros de masas obtenidos por DEE similares a los obtenidos en SIMS. En la figura 4.13 se representa un espectro de energía del H<sup>-</sup> bombardeando la superficie de la oblea de Si con electrones de 2.5 keV. El espectro muestra un pico de H a unos 5 eV de  $10^3$  c/s, lo que revela que existe DEE, sumado a un fondo constante de  $2 \times 10^2$  c/s. Ambas señales dependen de la corriente

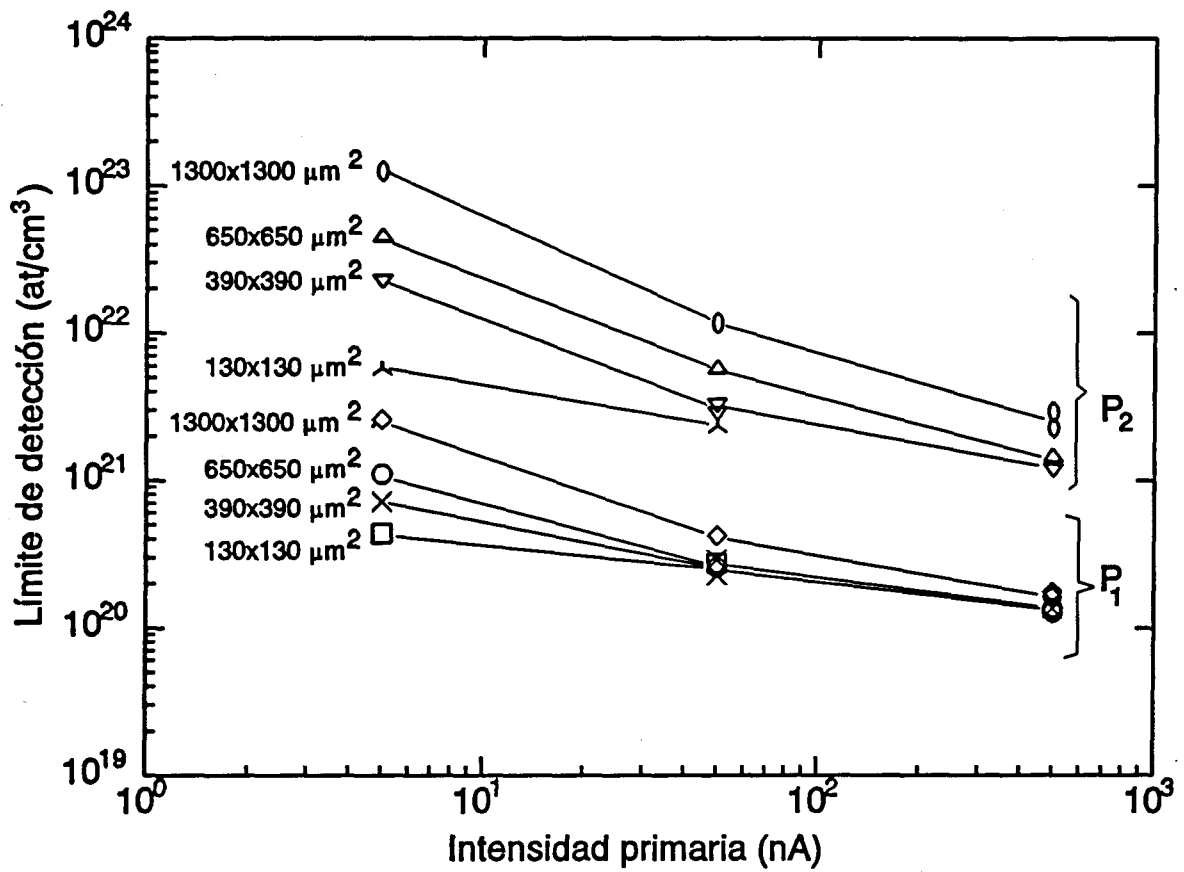


Figura 4.11 Límites de detección en función de la intensidad primaria  $I_p$  para las diferentes áreas de barrido y presiones, en el modo de detección de negativos

4.3 Estudio del fondo y condiciones de análisis para el hidrógeno en el a-Si:H

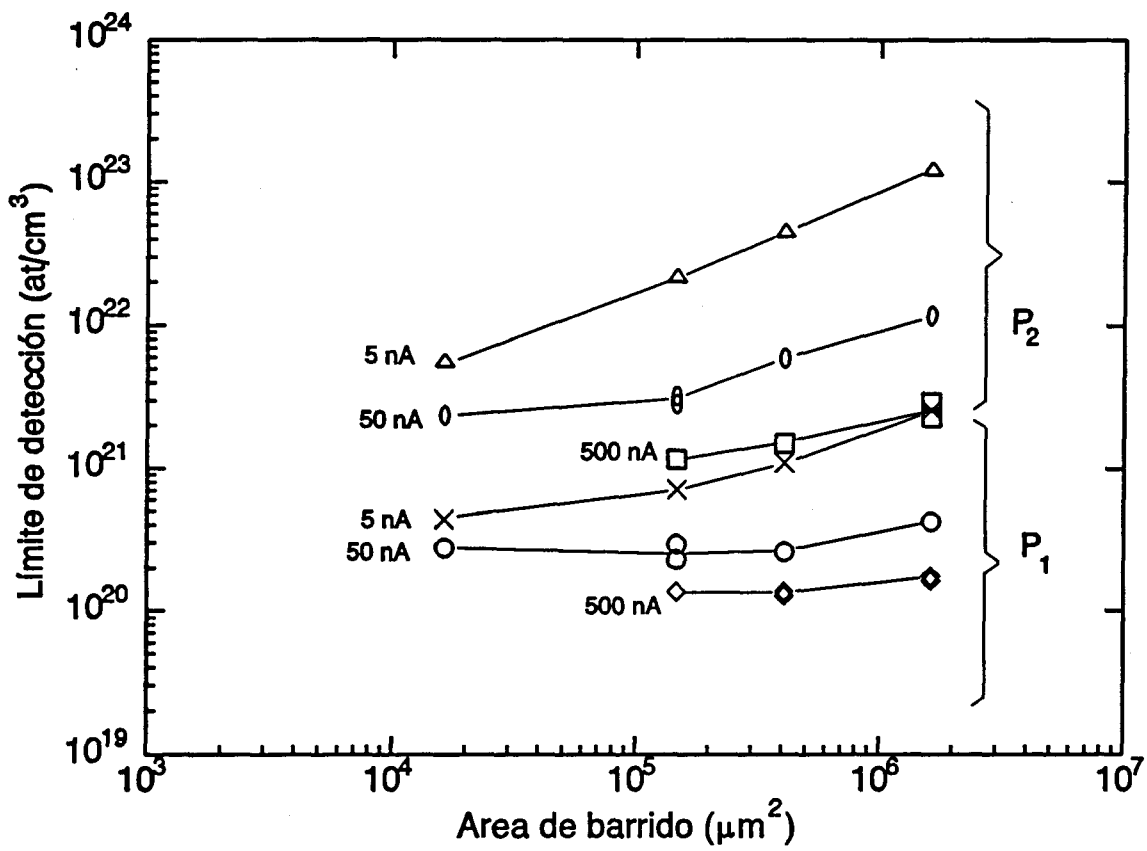


Figura 4.12 Límites de detección en función del área de barrido  $S$  para las diferentes intensidades y presiones, en el modo de detección de negativos.

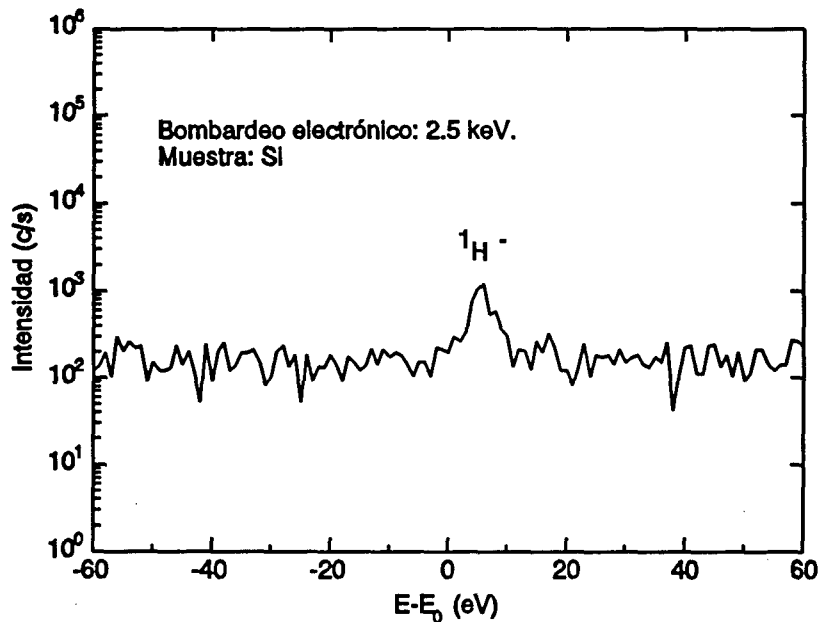


Figura 4.13 Espectro de energía del  $\text{H}^-$  bombardeando la superficie de la oblea de Si con electrones de 2.5 keV.

electrónica. La señal de fondo se mantiene a igual valor sintonizando el espectrómetro para otras masas y no depende de la presión residual ni del foco de los electrones. Esta señal cambia acercando un imán a la zona del detector por fuera del espectrómetro, por lo que es posible reducir la señal con un imán convenientemente colocado pero ha de tenerse en cuenta que este puede distorsionar las trayectorias de los iones secundarios.

La magnitud de algunas señales de fondo así como las condiciones en que son más o menos apreciables, están muy relacionadas con el tipo y la geometría del instrumento. Ejemplos de este tipo de fuentes de fondo son los efectos de memoria y efectos relacionados con electrones. El análisis aquí presentado, solo puede considerarse totalmente válido en nuestras condiciones experimentales y nuestro instrumento por lo que no podemos predecir con exactitud como los efectos observados pueden manifestarse en otros instrumentos de SIMS con otra geometría o diferente tipo de espectrómetro.

## 4.4 Escala de concentración

En la figura 4.14 se muestra el perfil de SIMS en profundidad de las señales secundarias  $^1\text{H}^+$ ,  $^{16}\text{O}^+$  y  $^{29}\text{Si}^+$  tal y como se obtuvo directamente del instrumento, en una capa crecida a 300 °C de temperatura de sustrato con un contenido total de H del 4%. Las señales son estables y constantes en casi toda la capa presentando curvaturas en la zona superficial y hacia la intercara. La curvatura en la superficie puede interpretarse como el período inicial de transición donde las señales no están bien estabilizadas, en parte debido al tiempo de implantación de los iones primarios y por otro lado a las primeras capas superficiales de impurezas o de óxido que suelen aparecer en la superficie. También es posible el efecto debido a la rápida variación que sufren las distribuciones de energía secundarias al principio del perfil dificultando la correcta compensación del voltaje aplicado al portamuestras durante este tiempo, si bien este efecto suele estar provocado por los dos mencionados previamente. La curvatura afecta casi por igual a todas las señales incluidas la de la matriz ( $^{29}\text{Si}^+$ ) y la del haz primario ( $^{16}\text{O}^+$ ). Estas pueden usarse como referencia ya que su intensidad refleja cambios de matriz o fluctuaciones de la corriente primaria y otros efectos como el ajuste de voltaje incorrecto. Al normalizar las señal del H con la del Si muchos de estos efectos se compensan con lo que la curvatura en la superficie disminuye y en algunos casos casi desaparece. Por lo tanto, tomaremos como señal más fiable y exacta que la simple medida directa, la razón punto a punto de la señal del elemento que queremos medir (H) con la señal del Si tomada como referencia (también es posible usar la señal del O).

En el perfil de la figura 4.14 puede verse como las señales del  $^{16}\text{O}^+$  y  $^{29}\text{Si}^+$  se mantienen muy estables y no cambian de intensidad al entrar en el sustrato, lo que indica que los efectos de matriz son muy similares tanto en el sustrato de silicio cristalino como en el a-Si:H. Este hecho se explica teniendo en cuenta que la red cristalina del silicio se amorfiza en una capa superficial de algunas decenas de Amstrons como efecto del bombardeo de los iones primarios y que las especies eyectadas que provienen de las primeras monocapas no son sensibles a la estructura cristalina que subyace bajo la capa amorfa superficial. Las señales de referencia mantienen los mismos valores en muestras

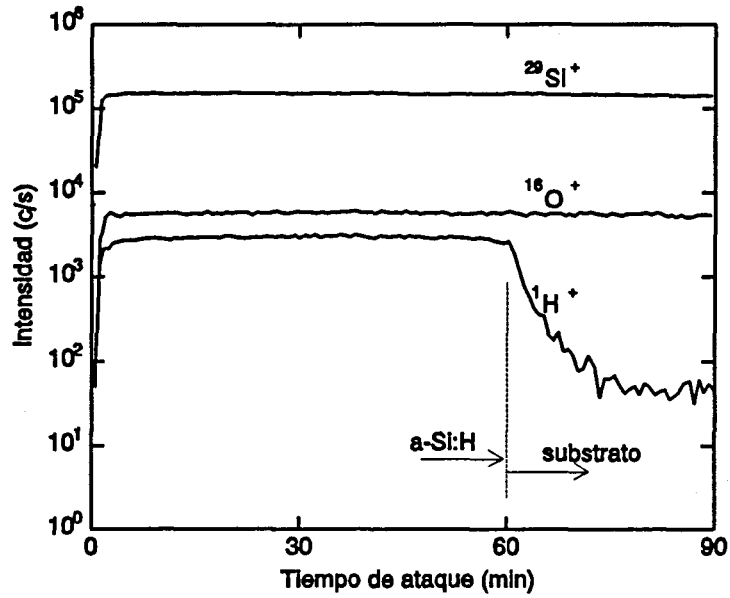


Figura 4.14. Perfil de SIMS en profundidad de las señales secundarias  $^1\text{H}^+$ ,  $^{16}\text{O}^+$  y  $^{29}\text{Si}^+$  en una capa fina de a-Si:H.

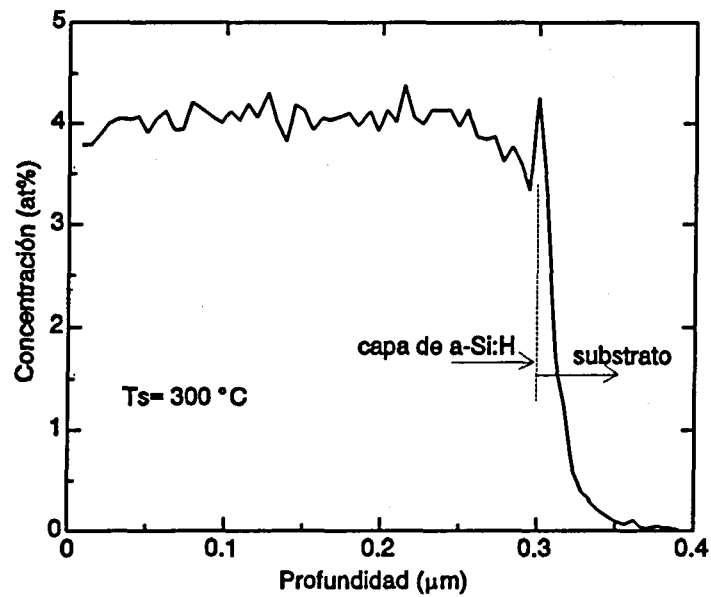


Figura 4.15 Perfil de concentración de H en profundidad correspondiente al perfil de SIMS de la figura 4.14.



#### 4.4 Escala de concentración

con diferentes contenidos y diferentes perfiles de H, lo que indica que las variaciones de concentración de H en los porcentajes que tratamos no cambian significativamente los efectos de matriz y por tanto la señal secundaria  $^1\text{H}^+$  puede considerarse lineal con la concentración en la muestra.

Para conseguir un resultado final dado en unidades de concentración, hay que calibrar el valor absoluto de la concentración utilizando un valor conocido. Disponemos del valor del contenido total de H de la capa analizada obtenido por espectroscopía de IR. Hemos tomado este valor para calibrar las señales de SIMS en concentración.

En la figura 4.15 se ha representado el perfil de concentración de H en profundidad correspondiente al perfil de SIMS de la figura 4.14. El tiempo de ataque se ha calibrado en distancia a la superficie suponiendo un ataque homogéneo durante el análisis y midiendo la profundidad total del cráter mediante el perfilómetro de superficies.

## 4.5 Contenido y distribución de H en las capas de $\alpha$ -Si:H

En este apartado realizamos una primera caracterización de las capas que consiste en estudiar la forma en que el hidrógeno se distribuye en el interior de las mismas tal y como estas resultaron de su fabricación. Con este objetivo se han realizado perfiles en profundidad en las diferentes series de capas. También estudiamos un efecto de migración y acumulación de H en la intercara capa/substrato y su dependencia de la temperatura de substrato o de la temperatura de calentamiento cuando las capas se someten a tratamiento térmico.

### 4.5.1 Resultados y discusión

#### 4.5.1.1 Contenido de H

La figura 4.16 muestra un perfil de SIMS obtenido en una capa perteneciente a una serie de cuatro muestras depositadas a partir de diferentes mezclas de los gases  $H_2$  y  $SiH_4$ , con fracciones de  $SiH_4$  del 80, 60, 40 y 20%, respectivamente. Esta serie de capas se ha depositado con una temperatura de substrato de 300 °C, una potencia RF aplicada de 10 W y una presión del gas de 30 Pa. Los detalles de fabricación y características de estas muestras se encuentran en Andújar et al. (1989) y Andújar (1990).

En la figura 4.17 se han representado los perfiles de SIMS normalizados y calibrados de las cuatro muestras que forman la serie. La diferencia de concentración volúmica entre muestras es pequeña para una apreciación fiable mediante SIMS (entre el 5% y 7% aproximadamente) y no guardan una correlación clara con el porcentaje de dilución con silano. No obstante, si consideramos el contenido total de H en cada capa teniendo en cuenta que los grosores son diferentes, encontramos unos valores que tienden a crecer cuando aumenta la fracción de silano, lo que está de acuerdo cualitativamente con los datos que se tienen obtenidos por IR (8.95, 9.3, 11.3 y 11.5 at%, [Roch (1991)]).

El siguiente conjunto de muestras analizadas corresponde a una serie de cinco

4.5 Contenido y distribución de H en las capas de a-Si:H

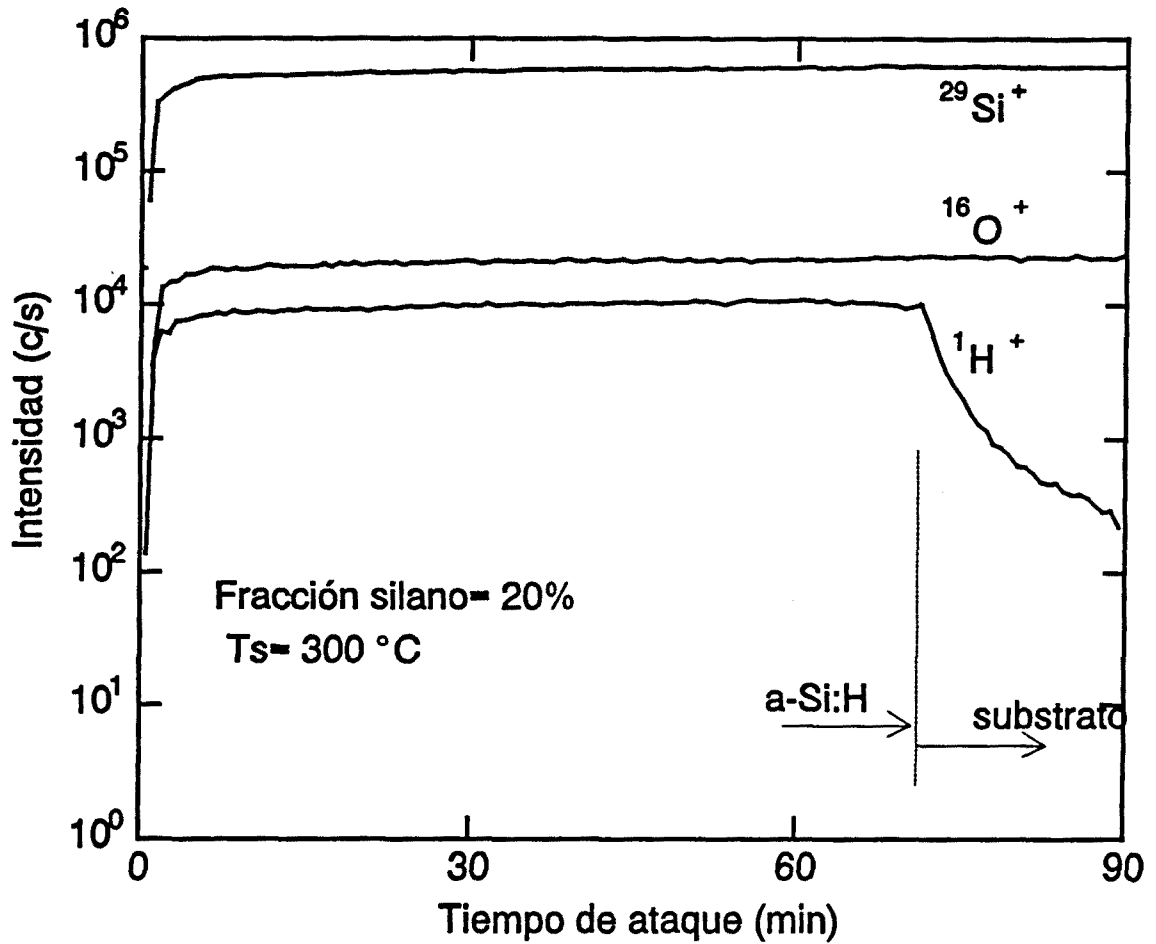


Figura 4.16. Perfil de SIMS obtenido en una capa perteneciente a la serie de muestras depositadas a partir de diferentes mezclas de los gases  $\text{H}_2$  y  $\text{SiH}_4$ .

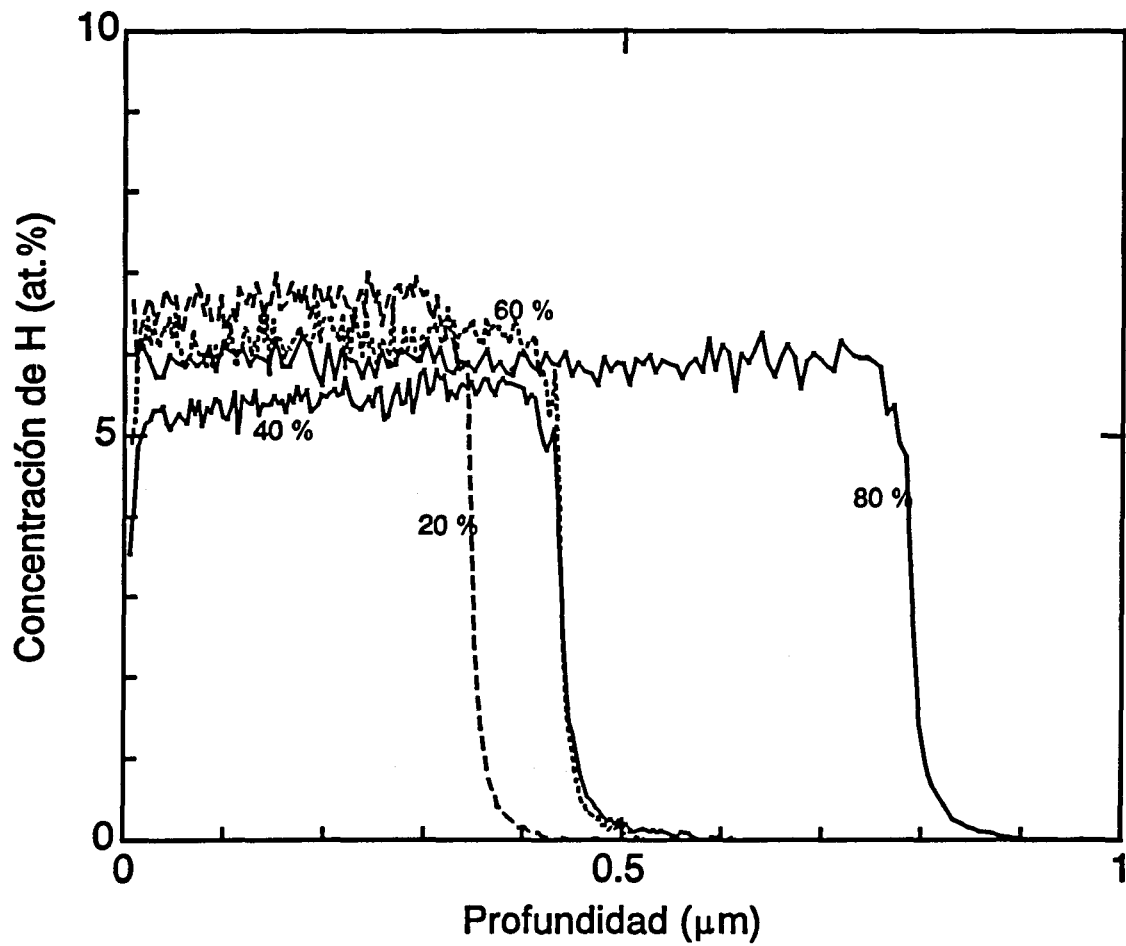


Figura 4.17 Perfiles de SIMS normalizados y calibrados de las cuatro muestras que forman la serie de mezclas de los gases  $\text{H}_2$  y  $\text{SiH}_4$ .

#### 4.5 Contenido y distribución de H en las capas de a-Si:H

muestras dopadas con diferentes contenidos de fósforo obtenidas introduciendo una fracción de fosfina ( $\text{PH}_3$ ) al gas silano ( $\text{SiH}_4$ ). Las fracciones de fosfina introducidas son respectivamente 0, 0.026, 0.2 0.5 y 1.5. La temperatura del sustrato durante el crecimiento era de 300 °C, la potencia RF aplicada 10 W y la presión del gas de 30 Pa.

En la figura 4.18 se presenta el perfil original de SIMS en una de las capas de esta serie. En el pueden apreciarse los valores y variación de las señales secundarias correspondientes al H, O, Si y P. La señal de P tiene como interferencia el ión secundario  $^{30}\text{SiH}^+$ , pero en este caso, la intensidad de la señal de interferencia es de unas  $10^2$  c/s medidas en una capa sin dopar y por lo tanto está más de un orden de magnitud por debajo de la señal correspondiente al P en cualquiera de las capas dopadas de esta serie. Previamente a la capa de a-Si:H, se ha depositado una capa de nítrógeno sobre el sustrato, que se detecta en la zona donde se produce una bajada y subida de las señales de O y Si. Los picos de las señales de H y P a ambos lados de esta zona corresponden a las intercaras de dicha capa con el a-Si:H y el sustrato.

Los perfiles de concentración de H normalizados y calibrados correspondientes a esta serie de muestras pueden verse en la figura 4.19. Se aprecia un crecimiento de la concentración de H con el dopaje en acuerdo cualitativo con los datos de IR (6.7, 8.2, 8.7, 7.7), más acusado en los dopajes menores. La correlación es más clara considerando el contenido total de H.

La concentración arbitraria de P obtenida a partir de los perfiles de SIMS se han representado frente a la fracción de fosfina en la figura 4.20. La correlación es buena con la excepción del primer punto correspondiente a la capa no dopada. Esta discrepancia podría estar originada por un cambio en los efectos de matriz al pasar de no dopado a dopado, y que alcanzaría un valor estable a partir de pequeñas cantidades de dopante.

La figura 4.21 presenta el perfil de SIMS de una capa correspondiente a la serie de cinco muestras obtenidas variando sistemáticamente la temperatura de sustrato y manteniendo constantes la potencia rf a 8W, la presión a 30 Pa y el flujo de silano a 30 sccm. Las temperaturas aplicadas a cada una de las muestras son 200, 250, 300, 350 y 400 °C sucesivamente. Los perfiles de SIMS normalizados y calibrados obtenidos en esta serie de muestras se expresan en la figura 4.22. La concentración de H disminuye al aumentar

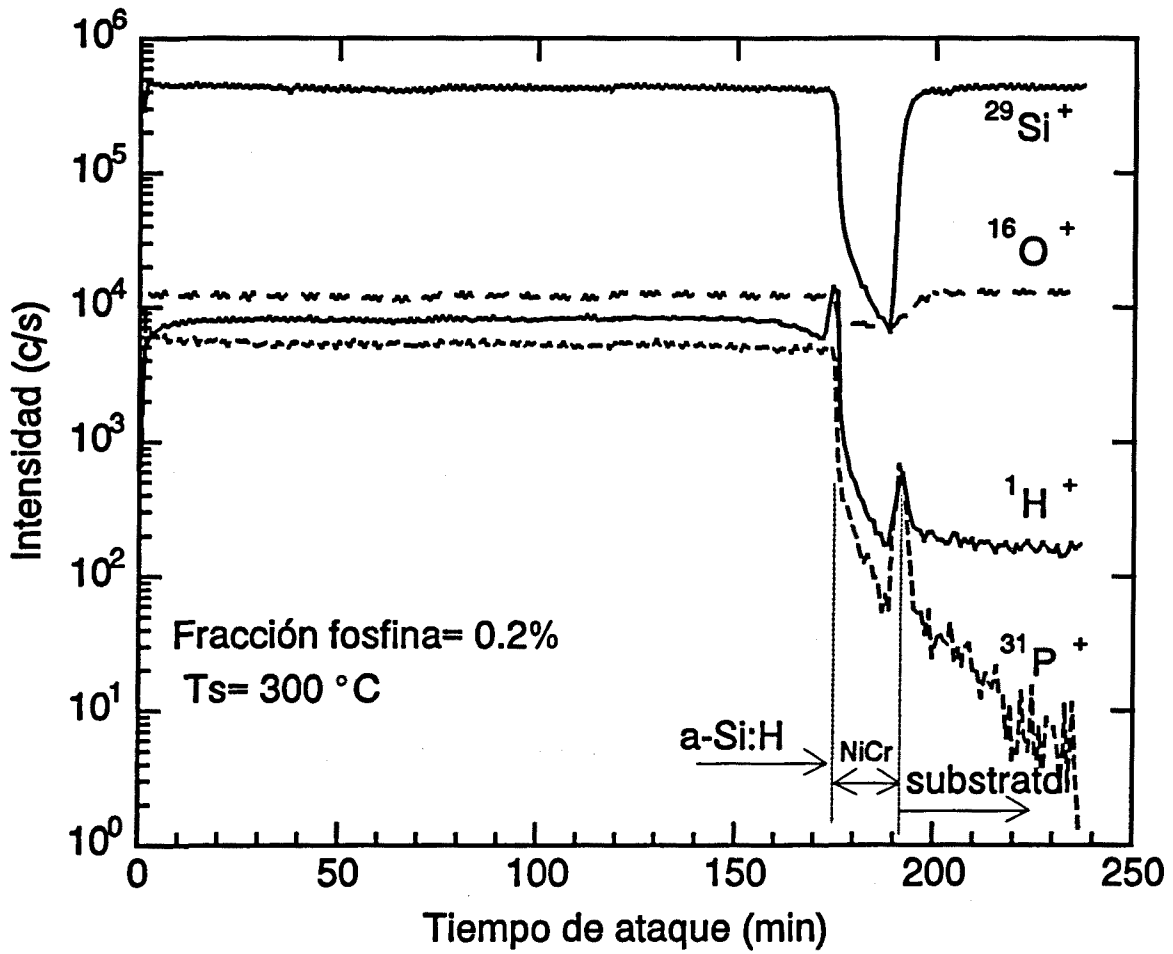


Figura 4.18. Perfil en profundidad de las señales secundarias  $^1\text{H}^+$ ,  $^{31}\text{P}^+$ ,  $^{16}\text{O}^+$  y  $^{29}\text{Si}^+$  en una capa de  $\alpha$ -Si:H dopada con P.

4.5 Contenido y distribución de H en las capas de  $\alpha$ -Si:H

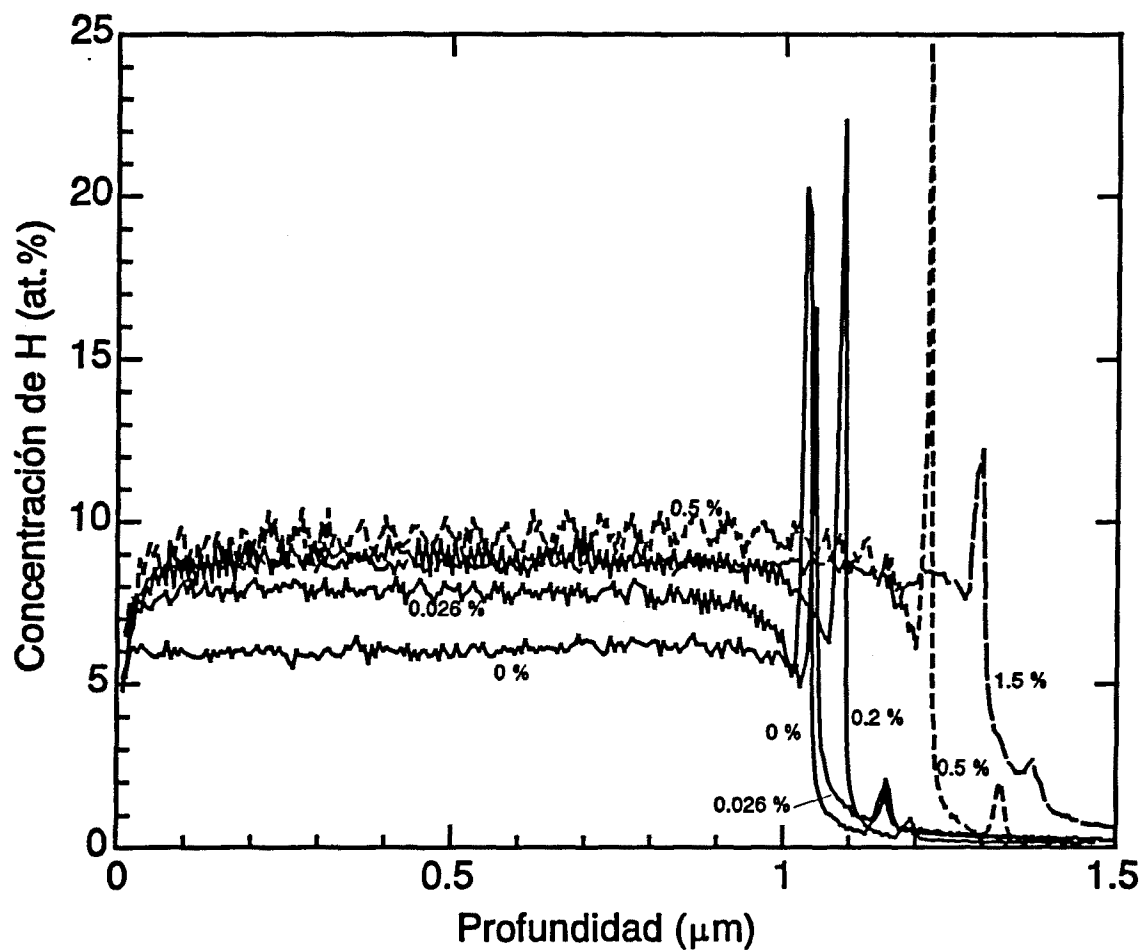


Figura 4.19 Perfiles en profundidad de la concentración de H en las capas de  $\alpha$ -Si:H de la serie dopadas con P.

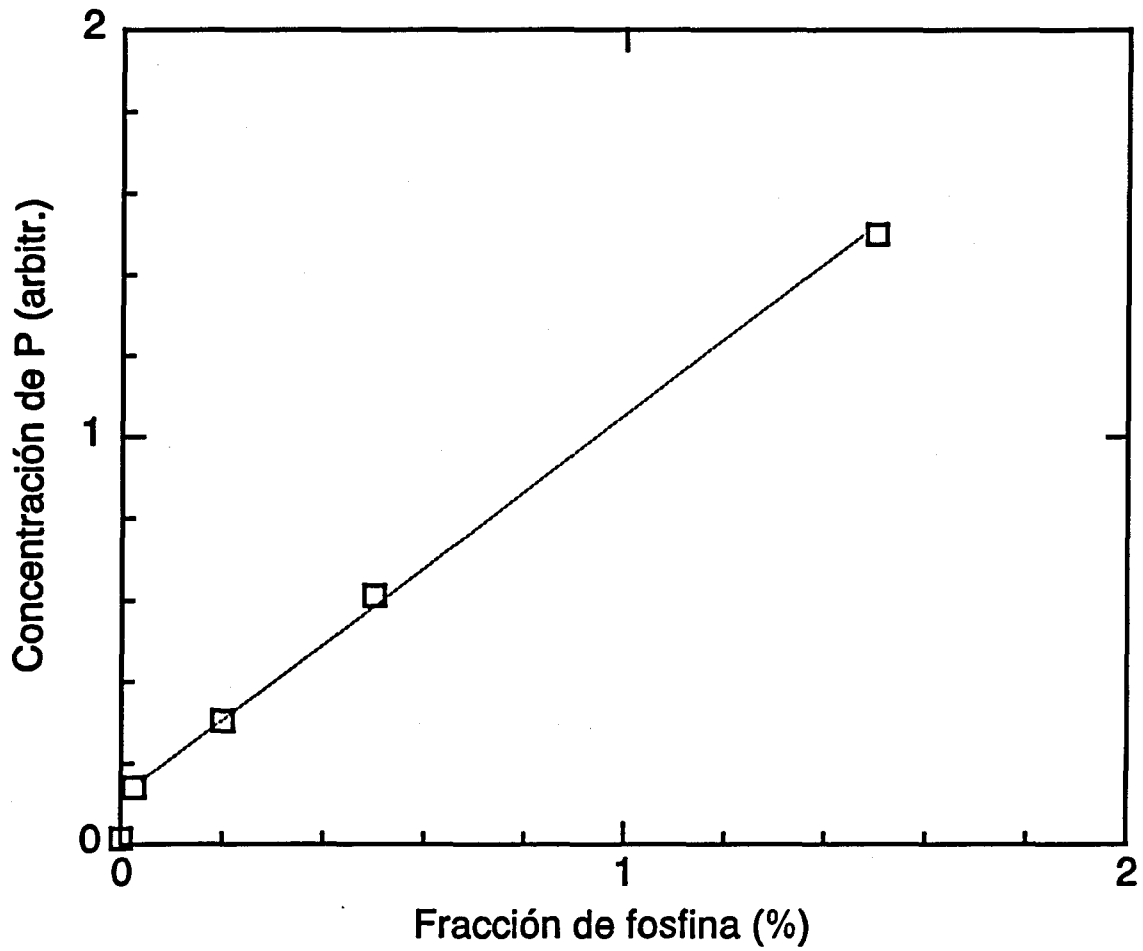


Figura 4.20 Concentración arbitraria de P obtenida por SIMS frente a la fracción de fosfina introducida durante el crecimiento de las capas.



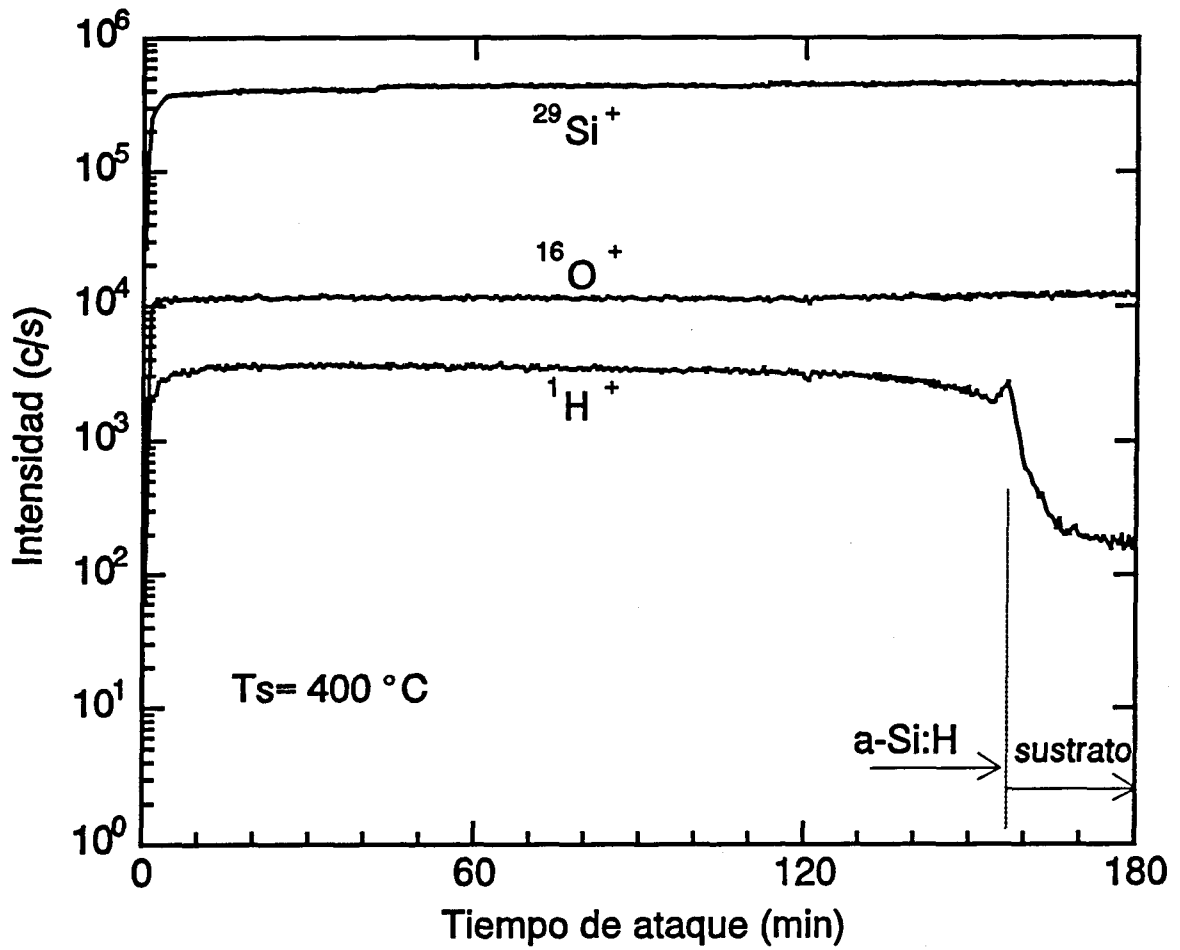


Figura 4.21. Perfil de SIMS en profundidad obtenido en una capa de a-Si:H perteneciente a la serie de temperatura de sustrato.

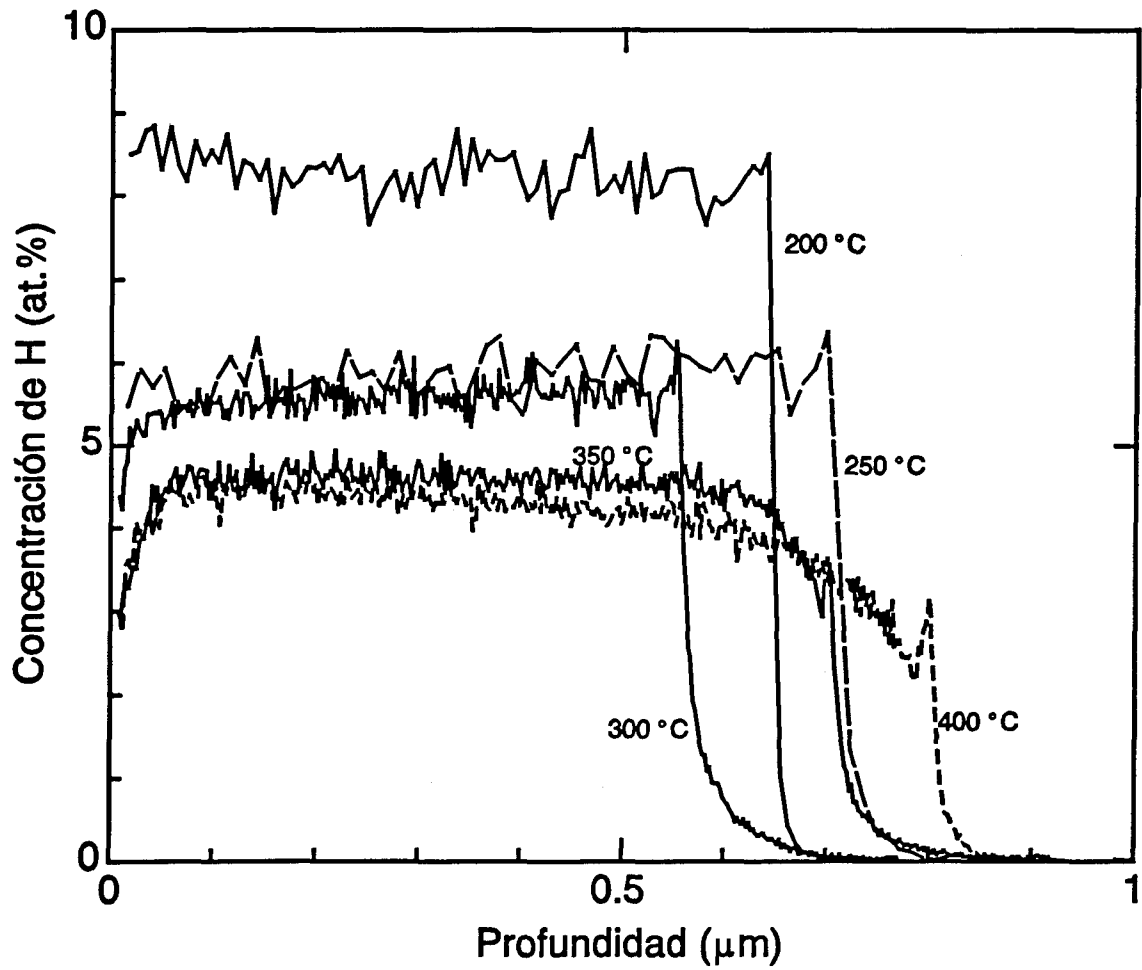


Figura 4.22. Perfiles en profundidad de la concentración de H en las capas de la serie de temperatura de sustrato.

la temperatura, encontrándose mayores diferencias en la concentración que en las series anteriores. Ambas observaciones están de acuerdo cualitativo con los datos de IR ( 5, 6, 8.3, 9.3 y 10.8).

Se observa que a temperaturas mayores la concentración tiende a presentar una dependencia con la profundidad, efecto que estudiaremos en los próximos apartados.

#### 4.5.1.2 Distribución de H

En la primera serie analizada el H se distribuye de forma casi homogénea en todas las capas presentando solo una ligera disminución tendiendo hacia la intercara capa/substrato. Únicamente en la capa correspondiente al 20% de dilución con silano se observa una ligera disminución de la concentración de H al crecer la capa que podría ser atribuida a una variación en el flujo de gas durante la fabricación de la misma.

En la serie de capas dopadas con P, el H se distribuye de forma muy homogénea en el interior de las capas pero presentan curvaturas en los extremos de la capa, más apreciables hacia la intercara capa/NiCr. Se sabe que la energía de activación para la difusión del H en el a-Si:H es menor en el material dopado [Tong (1988), Beyer et al. (1989)] lo que significa un coeficiente de difusión mayor. A la temperatura de crecimiento de las dos primeras series de capas analizadas (300 °C) la difusión en el material no dopado tendría efectos poco apreciables en el tiempo que se tarda en crecer una capa, mientras que en el material dopado la difusión del H se hace lo suficientemente significativa como para mostrar efectos apreciables de migración del H.

La curvatura hacia la superficie puede interpretarse como una efusión o desorción del H en el tiempo que transcurre desde que termina el proceso de crecimiento hasta que la capa alcanza la temperatura ambiente. En cuanto al proceso que produce la curvatura por el extremo del substrato, se trataría de un proceso de difusión hacia la intercara que se produciría en todo el tiempo en que la capa está creciendo por lo que es más apreciable que el efecto en la superficie. Mientras la capa crece, el H en la zona ya depositada difunde hacia la intercara produciendo una disminución de H hacia esta zona y una acumulación

del mismo en supuestas cavidades y enlaces no saturados atrapados en la intercara, produciendo los picos de la señal de H que se observan en la misma. Esta interpretación se ve favorecida por los resultados que se presentan en el siguiente apartado.

Efectos similares se observan en las capas crecidas a temperaturas de 350 °C y 400 °C pertenecientes a la serie de temperaturas de sustrato, siendo máximo el efecto en la capa de 400 °C.

#### 4.5.1.3 Migración de H hacia la intercara

La estabilidad térmica del  $\alpha$ -Si:H viene limitada por la difusión del H en el material compacto y por la efusión del mismo fuera del material, por lo que ambos fenómenos han sido objeto de una amplia investigación, sin embargo, existe poca información publicada sobre el fenómeno de la migración y acumulación del H hacia la intercara y posiblemente hacia el sustrato. Beyer y Wagner (1982) observaron que se producía difusión hacia atrás del H al calentar las capas de  $\alpha$ -Si:H aunque no amplió el estudio en este sentido. Los resultados que hemos obtenido en este estudio indican que este fenómeno es bastante acusado, por lo que podría tener implicaciones importantes en algunas aplicaciones.

La intercara es un elemento intrínseco al concepto de dispositivo electrónico, en todos ellos (diodos, transistores, fotocélulas etc.) la zona más activa electrónicamente es precisamente la intercara donde se produce la zona de carga espacial y tienen lugar los efectos más importantes que caracterizan el dispositivo. Los fenómenos que pueden tener lugar en la intercara de un dispositivo durante su funcionamiento pueden variar considerablemente sus propiedades electrónicas limitando la vida o el rendimiento del mismo.

En la figura 4.22 se mostró como los perfiles de H se curvan hacia la intercara tanto más cuanto mayor es la temperatura de sustrato al mismo tiempo que aumenta el pico de la señal de H. En las capas de temperatura de sustrato altas de esta serie, la mayor curvatura se observa hacia la intercara y poco hacia la superficie, lo que puede entenderse como que la concentración de H en el frente de crecimiento de la capa alcanza un valor

constante de equilibrio que siempre es el mismo a medida que la capa crece, pero mientras tanto se está produciendo difusión hacia la intercara en la zona interior ya crecida. En capas ya crecidas sometidas a un calentamiento posterior, presentan un efecto equivalente aunque en este caso también es apreciable la curvatura hacia la superficie provocada por la efusión del H. Para tiempos de recocido muy grandes en que la capa de a-Si:H comienza a perder una cantidad de H considerable, se produce también un vaciamiento del H acumulado en la intercara. Estos efectos pueden apreciarse en los perfiles obtenidos calentando una capa ( $T_s=300^\circ\text{C}$ ) a  $400^\circ\text{C}$  durante tiempos de recocido que van desde 6 min. a 68 h. y que se representan en la figura 4.23.

La altura relativa del pico de H en la intercara aumenta para tiempos de recocido desde 6 min. a 145 min., mientras que a partir de aquí se produce una disminución del mismo. No hay que descartar el que al mismo tiempo se produzca también difusión desde la intercara hasta el sustrato. El que este último efecto no pueda apreciarse en los perfiles de SIMS puede explicarse teniendo en cuenta que la difusión del H atómico en el silicio cristalino (sustrato) es mucho mayor que en el amorfo (0.3 eV de energía de activación) debido a la falta de enlaces insaturados que representan trampas para el H tal como ocurre en el amorfo. El H que supuestamente difundiera al sustrato migraría rápidamente a través del mismo hasta una superficie donde sería desorbido, por tanto no podríamos observar una acumulación de H apreciable en nuestras condiciones de análisis. A otras temperaturas se observan efectos equivalentes a los observados a  $400^\circ\text{C}$ , en la figura 4.24 están representados los perfiles normalizados obtenidos calentando a  $370^\circ\text{C}$ .

Los resultados de SIMS no son cuantitativos respecto a los picos de H en la intercara ya que los efectos de matriz pueden ser muy importantes y afectar considerablemente los factores de ionización de los elementos en esta zona, por lo que no podemos asignar un valor de concentración de H a la señal del pico, aunque si vemos que existe una correlación lógica del valor de los picos con el tiempo de calentamiento y la temperatura de sustrato. En la figura 4.25 se representan las alturas de los picos de H relativas a la concentración total de la capa después de cada recocido a  $400^\circ\text{C}$  (figura 4.23). La altura del pico varía con el tiempo alcanzando un máximo alrededor de 145 min. de calentamiento.

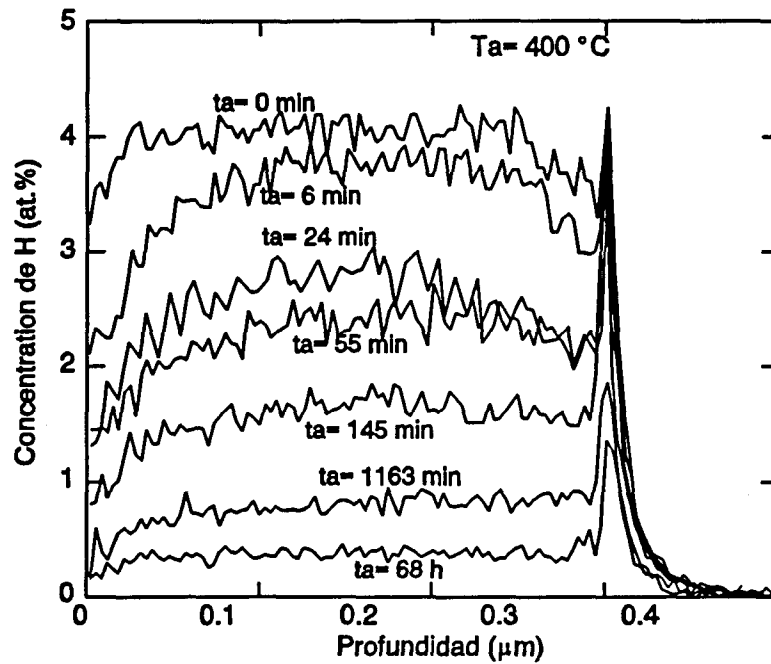


Figura 4.23 Perfiles de concentración de H obtenidos calentando una capa de  $\alpha$ -Si:H a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante tiempos de recocido distintos.

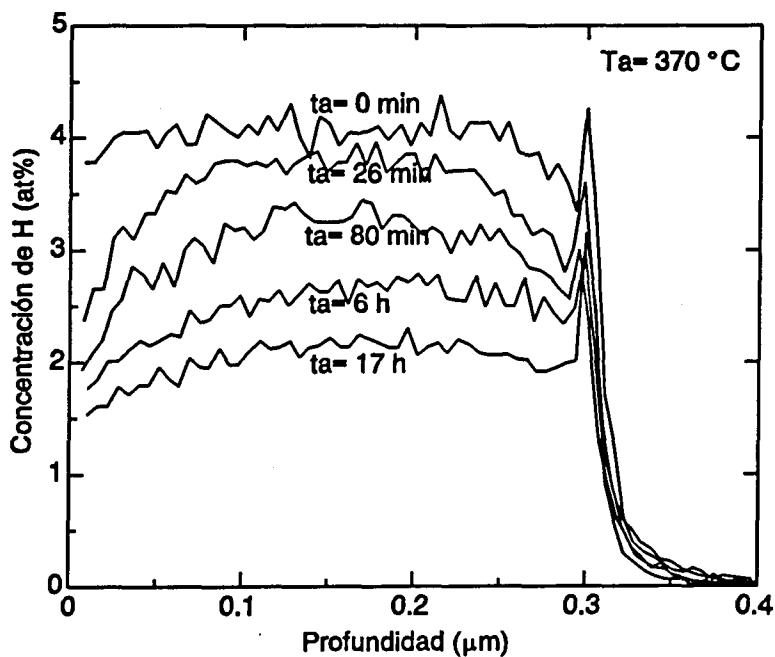


Figura 4.24 Perfiles de concentración de H obtenidos calentando una capa de  $\alpha$ -Si:H a  $370\text{ }^\circ\text{C}$  durante tiempos de recocido distintos.

#### 4.5 Contenido y distribución de H en las capas de a-Si:H

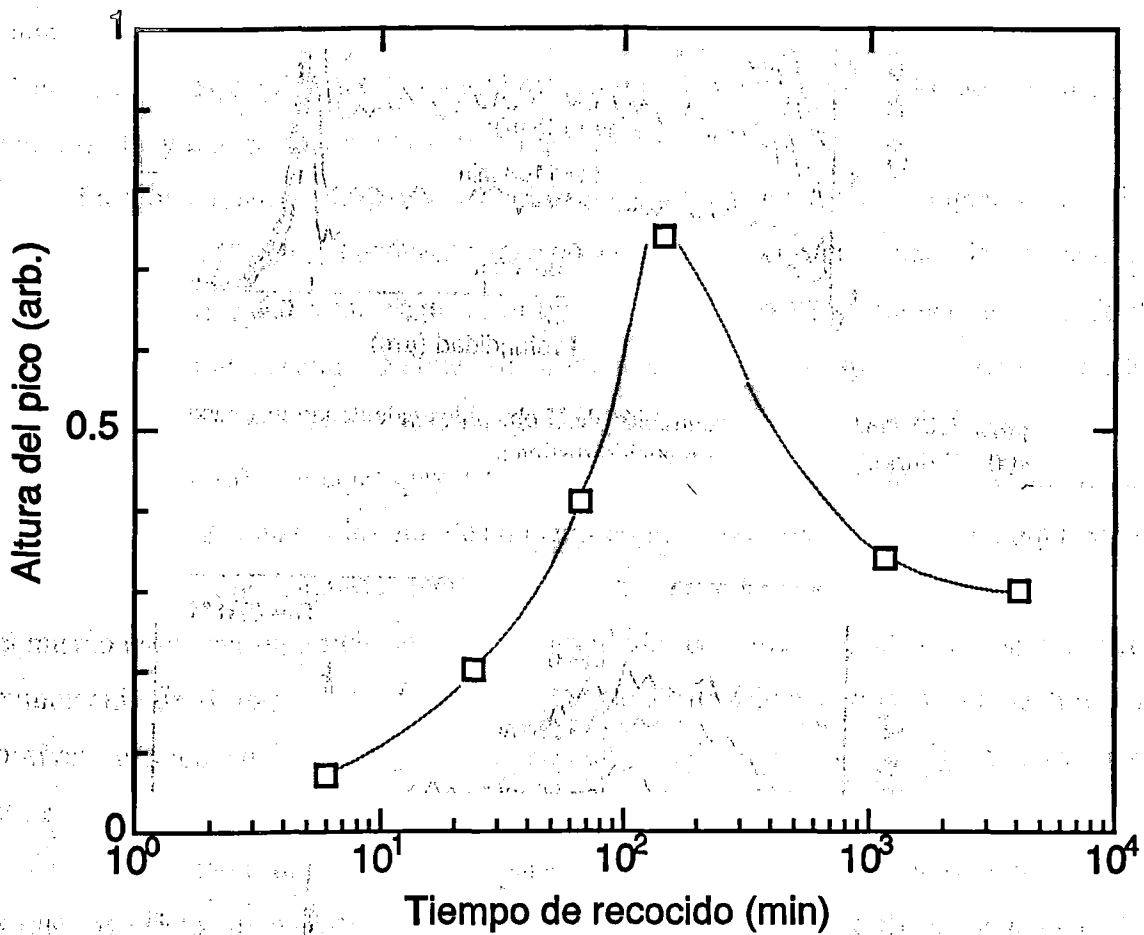


Figura 4.25 Alturas de los picos de H relativas a la concentración total de la capa según los perfiles de calentamiento a 400 °C (Fig. 4.23).

Existe otro fenómeno que confirma la hipótesis de la acumulación del H en la intercara. Se trata de macroexplosiones que se producen en la capa durante los recocidos a temperaturas altas. Los cráteres pueden verse a simple vista presentando en su mayoría forma circular con un diámetro medio de unos 100  $\mu\text{m}$ . Las explosiones parecen producirse en la intercara puesto que todos los cráteres tienen la misma profundidad y su valor es el mismo que el grosor de la capa. Esto hace pensar que el H se acumula en cavidades situadas en la intercara y provoca una presión en el interior de las mismas que aumenta con la temperatura. El H contenido en estas cavidades se hallaría en forma molecular y se comportaría como un gas a presión. El aspecto aparente de la capa es el de estar llena de burbujas que explotan. Pueden verse incluso algunas que no han llegado a explotar pero que han alcanzado suficiente presión para curvar la capa, curvatura que se aprecia claramente con el perfilómetro de superficies.

En las primeras etapas del crecimiento de las capas se formarían cavidades que estarían cargadas de enlaces no saturados capaces de atrapar gran cantidad de H. Parte del H atrapado en las paredes podría recombinarse para formar H molecular que quedaría en forma de gas atrapado en una burbuja. Los enlaces liberados serán saturados con más hidrógeno proveniente de la red del  $\alpha$ -Si:H. La burbuja actuaría al principio como sumidero de H provocando la curvatura de la concentración hacia la intercara, hasta que la presión del gas equilibre el proceso o incluso se invierta cuando la red comience a estar carente de H y la presión dentro de la cavidad vaya aumentando. El proceso de redifusión del gas hacia la red ocurriría solo en una proporción pequeña puesto que el H no parece difundirse fácilmente en forma molecular y para ello habría de romperse la molécula que representa una estructura muy estable. La presión en el interior de las burbujas podría aumentar hasta alcanzar valores muy altos aún con la temperatura estabilizada, incremento que vendría provocado por la presión química que favorece la recombinación de dos átomos de H para formar una molécula que se incorporaría al gas aumentando el número de moléculas en la cavidad y por tanto la presión en la misma. El calentamiento en este caso se limitaría a activar el proceso de la recombinación del H en la superficie interna a la cavidad. Esto estaría apoyado por la observación de que la cantidad de burbujas o cráteres que aparecen no lo hacen de forma inmediata al introducir la capa en el horno de tratamiento térmico



#### *4.5 Contenido y distribución de H en las capas de a-Si:H*

sino que dependen del tiempo de exposición al recocido aún estando la temperatura estabilizada a un valor constante.

La existencia de las cavidades así como el efecto de acumulación de H en las mismas puede modificar las propiedades electrónicas, por una parte modificando el área efectiva de contacto entre los dos tipos de semiconductor y por otro lado modificando la estructura de bandas de conducción y de estados energéticos por la presencia de una fase gaseosa totalmente ajena a la estructura semiconductor. En este trabajo nos limitamos a la descripción del fenómeno aunque sería de desear un estudio más amplio sobre el tema para descifrar las implicaciones que el fenómeno puede tener a nivel de propiedades electrónicas y de estabilidad.

## 4.6 Estudio de la difusión del hidrógeno en capas no dopadas.

Para este estudio se ha elegido un tipo de capa de calidad de dispositivo. Para el crecimiento de las capas se han usado los parámetros standard óptimos para la obtención de material con buenas propiedades. La temperatura del sustrato era 300 °C, la potencia rf aplicada 5 W y la presión del gas 30 Pa. La concentración de hidrógeno resultante es de aproximadamente 4 at. % y el espesor de 0.3  $\mu\text{m}$ . Este material muestra un único máximo en el espectro de efusión térmica alrededor de 500 °C lo que indica que contiene baja concentración de microhuecos y poco hidrógeno débilmente enlazado [Beyer (1985), Sardin et al. (1986, 1987), Sopka y Oechsner (1989), Beyer et al. (1989), Willianson et al. (1989), Sardin y Morenza (1990)], corroborando la calidad del material empleado. La muestra inicial se dividió en diferentes porciones cada una de las cuales fue sometida a diferentes tratamientos térmicos. El interés de usar un material de buena calidad estriba en aislar en lo posible los diferentes mecanismos de difusión que pueden tener lugar en el a-Si:H ya que el material cambia mucho según el método y condiciones de fabricación

En este trabajo, el proceso de la efusión se observa paso a paso comparando los perfiles en profundidad realizados antes y después de cada tratamiento térmico al que son sometidas las capas. Cuantificamos el H desorbido y la redistribución dentro del material, y calculamos los coeficientes de difusión (D) y de efusión (G) para cada temperatura y cada tiempo de recocido, así como los parámetros de dispersión correspondientes para varias temperaturas. Con los resultados obtenidos podemos simular la evolución del H y compararla con la obtenida experimentalmente mediante TES (Termal Desorption Spectroscopy). Esto nos permite establecer un enlace entre ambas técnicas y dar un paso más hacia la interpretación de los espectros de efusión térmica del H y hacia una mejor comprensión del papel que este elemento desempeña en el a-Si:H.

#### 4.6.1 Ecuaciones de la difusión

El estudio de la difusión se inicia planteando la descripción del problema mediante las ecuaciones de difusión y condiciones de contorno adecuadas [Carslaw y Jaeger (1959), Tuck (1974)]. Del mayor o menor acierto en este primer paso dependerá la validez y exactitud de los resultados, concretamente, el valor de los coeficientes de difusión. La base matemática general fue introducida por Fick mediante el enunciado de la primera y segunda ley expresadas como:

$$J_x = -D \partial C / \partial x \quad y \quad (4.1)$$

$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial x^2), \quad (4.2)$$

donde  $J_x$  es el número de partículas por unidad de tiempo a través de la superficie unidad perpendicular a  $x$ ,  $C$  la concentración y  $D$  el coeficiente de difusión. La segunda ley expresa la relación entre la derivada temporal y la derivada segunda espacial y por tanto permite determinar la dependencia en el tiempo de la concentración. Las soluciones matemáticas de la ecuación dependen de las condiciones de contorno, determinadas cada vez, por las condiciones físicas del experimento en cuestión. Cuando se presenta el caso de la desorción de partículas desde una superficie con una cierta concentración, hacia un medio con concentración cero, se asume generalmente que el flujo de partículas es proporcional a la concentración en la superficie.

$$J = GC \text{ en superficie.} \quad (4.3)$$

El coeficiente de proporcionalidad lo denominaremos en este estudio coeficiente de efusión haciendo alusión al fenómeno físico (se ha denominado de diferentes formas según los autores: 'rate-limitation constant' o 'interfacial conductance').

Para estudiar la difusión del H en el a-Si:H deben plantearse las condiciones adecuadas al problema específico, como por ejemplo, el hecho de tener el material en

forma de capa fina con una concentración inicial determinada. Generalmente se recurre a casos simplificados para reducir el problema de calculo; suponer que la capa fina es semi-infinita, suponer solo difusión en el material, solo limitación en la superficie o suponer que la concentración inicial es constante en profundidad, son algunas de las simplificaciones comúnmente usadas [Tang et al. (1990), Beyer (1991)].

Para determinar los coeficientes de difusión y efusión hemos empleado la solución analítica de las ecuaciones de la difusión correspondiente a una lámina de espesor finito con flujo de hidrógeno a través de una de las superficies hacia un medio con concentración cero. La condición de contorno para este caso viene dada por las ecuaciones (4.1) y (4.3). La solución analítica de las ecuaciones de difusión es [Carslaw y Jaeger (1959)]:

$$C_H(x,t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-D\beta_n^2 t} \frac{(h^2 + \beta_n^2) \cos \beta_n x}{(\beta_n^2 + h^2)L + h} \times \int_0^L C_{H,0}(x) \cos \beta_n x dx \quad (4.4)$$

donde  $C_H(x,t)$  es la concentración en profundidad después de un recocido,  $C_{H,0}(x)$  la concentración en profundidad antes del recocido,  $L$  es el grosor de la capa,  $x$  la distancia hasta el fondo de la capa (situado a  $L$  de la superficie),  $h \equiv G/D$  y  $\beta_n$  las raíces positivas de la ecuación  $\beta \tan \beta L - h = 0$ . Como puede verse, la solución analítica exacta esta formada por una serie de un número infinito de términos, sin embargo, para la mayoría de los casos solo hay contribución apreciable de los dos o tres primeros términos de la ecuación (4.4). Para valores altos del factor  $D\beta_n^2 t$  es suficiente con el primer término.

En un proceso activado térmicamente, el coeficiente de difusión o el de efusión tiene la forma

$$D = D_0 \exp(-E/KT), \quad (4.5)$$

#### 4.6 Estudio de la difusión del hidrógeno en capas no dopadas.

donde  $K$  es la constante de Boltzman,  $D_0$  es una constante y  $E$  la energía de activación y  $T$  la temperatura. Por lo tanto, también de acuerdo con otros autores [Carlson y Magee (1978), Street (1991), Beyer (1991), Khait et al. (1991)], asumiremos que  $D$  y  $G$  son de la forma :

$$D(T) = D_0 \exp(-E_D/KT) \text{ y } G(T) = G_0 \exp(-E_G/KT) \quad (4.6)$$

donde  $E_D$  y  $E_G$  son las energías de activación de la difusión y de la efusión respectivamente,  $D_0$  y  $G_0$  los prefactores.

### 4.6.2 Resultados y discusión

#### 4.6.2.1 Coeficientes de difusión y efusión en función del tiempo y la temperatura

Se han realizado tratamientos térmicos en diferentes porciones de la misma muestra a diferentes temperaturas (300, 325, 350, 370 y 400 °C). Después de cada recocido, se realizaron dos perfiles en condiciones experimentales idénticas, uno de ellos sobre la muestra tratada y el otro sobre un trozo de muestra original usado para calibración de posibles variaciones en la sensibilidad del instrumento. La calibración y normalización se realizó de acuerdo al procedimiento especificado en el apartado 4.4.

Cabe esperar que exista una cierta dependencia de los coeficientes de difusión con el tiempo de recocido a una temperatura constante, puesto que los mecanismos de difusión podrían cambiar durante el tratamiento térmico. Por este motivo los coeficientes de difusión y efusión se calcularon aplicando la ecuación (4.4) a dos perfiles consecutivos (figuras 4.23 y 4.24) tomando uno de ellos como  $C_H(x,t)$  y el anterior como  $C_{H,0}(x)$ , teniendo en cuenta la diferencia de tiempos de recocido entre ambos. Así se evita comparar tiempos de recocido muy diferentes con lo que se consigue unos valores de los coeficientes mejor definidos en el tiempo.

Como grosor efectivo de la capa se ha tomado la distancia desde la superficie hasta

el máximo del perfil de concentración, aquí  $dC_H/dx = 0$  y en virtud de la 1ª ley de Fick no hay flujo de H a través de este punto y por tanto es equivalente a una barrera, es decir, desde este punto hasta la superficie todo ocurre como si el grosor de la capa fuera solo hasta aquí. Ello implica suponer que el máximo no varía significativamente entre dos recocidos consecutivos. Hemos tomado  $L$  como la mitad de la capa ( $0.15 \mu\text{m}$ ) para el primer recocido y  $L = 0.3 \mu\text{m}$  (total capa) para los tiempos máximos. Estas suposiciones se fundamentan en la forma de los perfiles (ver figuras 4.23 y 4.24).

Los valores de los coeficientes  $D$  y  $G$  obtenidos a cada temperatura después del primer recocido se representan en función de la temperatura en las figuras 4.26 y 4.27. De la regresión lineal de estos puntos se obtiene una energía de activación de  $E_D = 1.51 \text{ eV}$  y un prefactor  $D_0 = 1.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$  para la difusión, y  $E_G = 1.85 \text{ eV}$  y  $G_0 = 6.3 \times 10^8 \text{ cm/s}$  para la efusión. Estos resultados están en buen acuerdo con los datos encontrados en la literatura [Beyer (1991), Khait et al. (1991)]. Sin embargo, veremos que los coeficientes tienen una dependencia con el tiempo, por lo que si extrapolamos los coeficientes al mismo tiempo de recocido para cada temperatura, se encuentran valores más bajos de las energías de activación.

En las figuras 4.28 y 4.29 se representan los valores de los coeficientes  $D$  y  $G$  en función del tiempo de recocido. Ambos coeficientes exhiben una dependencia en el tiempo. Se ha observado en general que  $D$  responde a una ley en forma de potencia del tiempo [Kakalios et al. (1987), Street et al. (1987), Jackson (1988), Kakalios y Jackson (1989), Shinar et al. (1989), Tang et al. (1990 y 1991)]. Varios autores han dado explicaciones sobre la naturaleza de este comportamiento [Kakalios et al. (1987), Street et al. (1987), Pantelides (1987), Jackson (1988), Jackson y Kakalios (1988), Kakalios y Jackson (1989), Taraskin (1989), Jackson et al. (1991)]. Sin embargo, hasta el momento, no hemos encontrado publicados datos sobre la dependencia del coeficiente de efusión  $G$  con el tiempo. De los resultados vemos como  $G$  sigue una dependencia en el tiempo similar a la observada para  $D$ , lo que nos hace pensar que algunos mecanismos que influyen la difusión dentro del material actúan también al nivel de la superficie influyendo en el proceso de la desorción. Por ello, adoptaremos la misma forma para ambos coeficientes en función del tiempo:

4.6 Estudio de la difusión del hidrógeno en capas no dopadas.

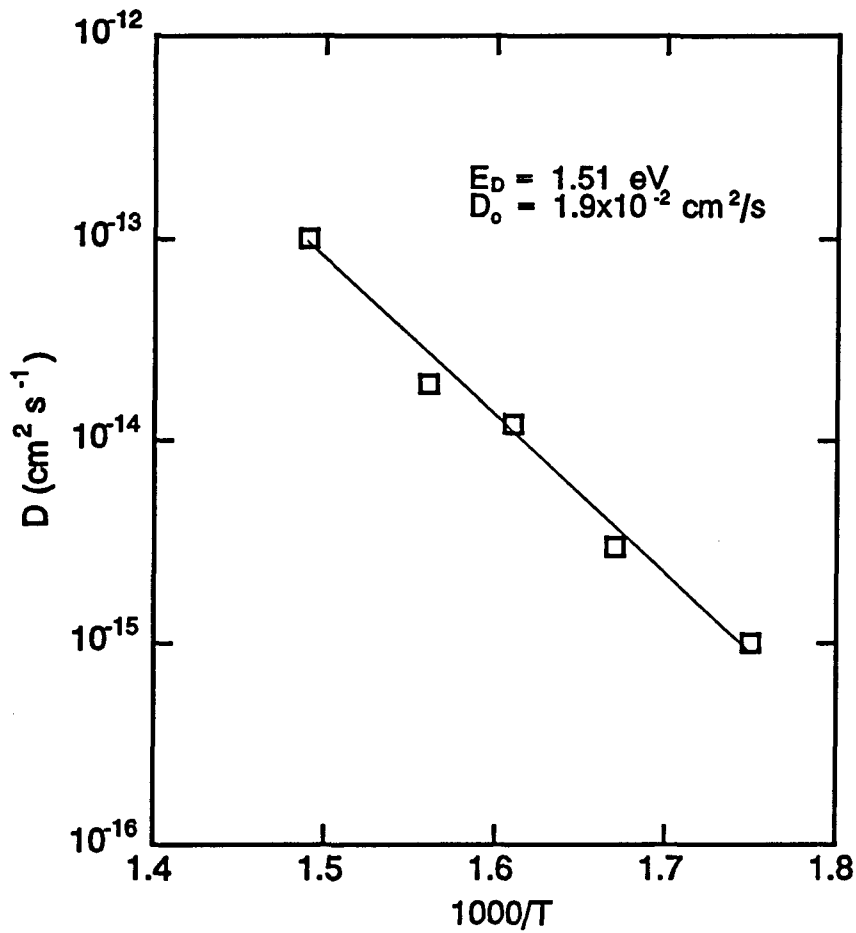


Figura 4.26 Valores del coeficiente D obtenidos a cada temperatura después del primer recocido en función de 1000/T.

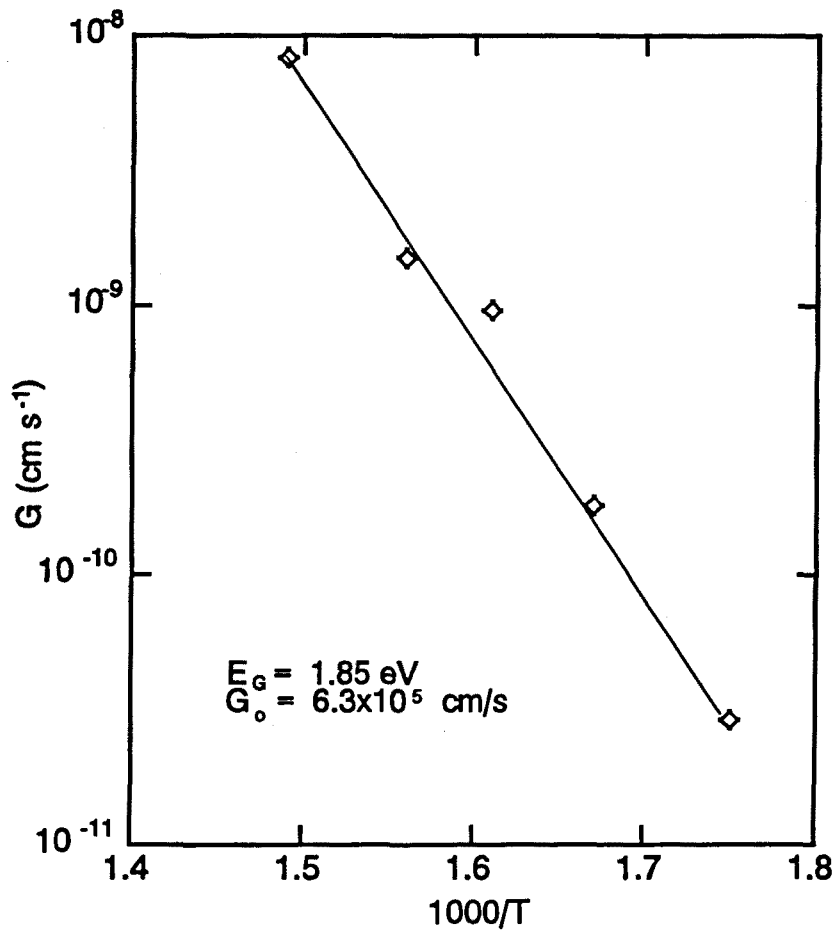


Figura 4.27 Valores del coeficiente  $G$  obtenidos a cada temperatura después del primer recocido en función de  $1000/T$ .



4.6 Estudio de la difusión del hidrógeno en capas no dopadas.

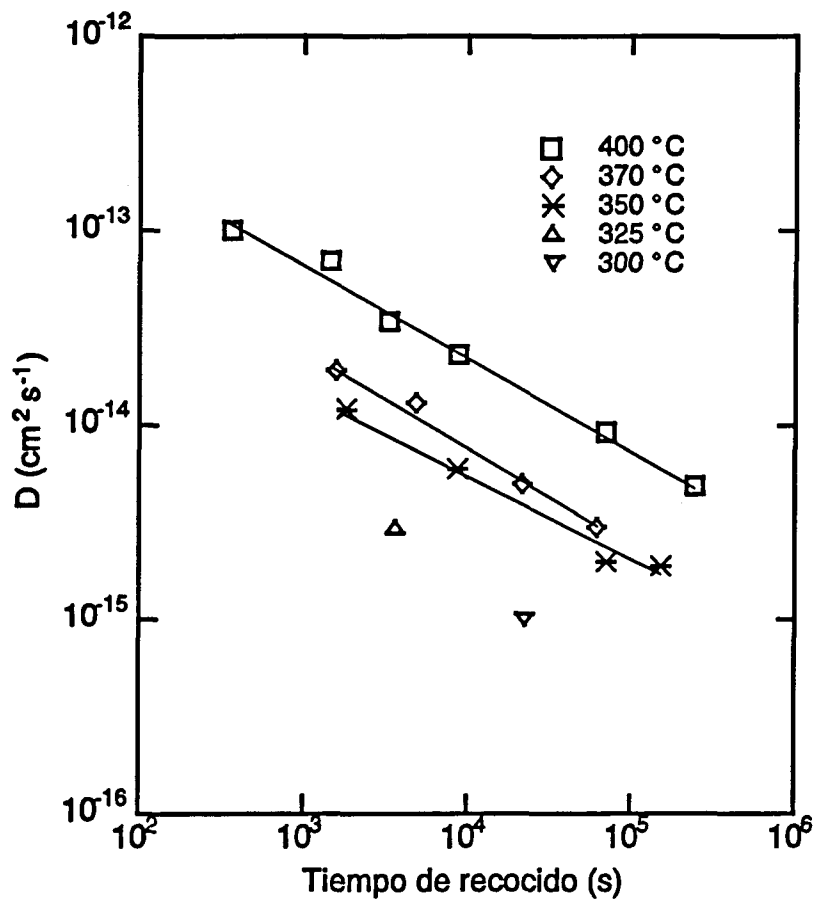


Figura 4.28 Valores del coeficiente  $D$  obtenidos a diferentes temperaturas y diferentes tiempos en función del tiempo de recocido.

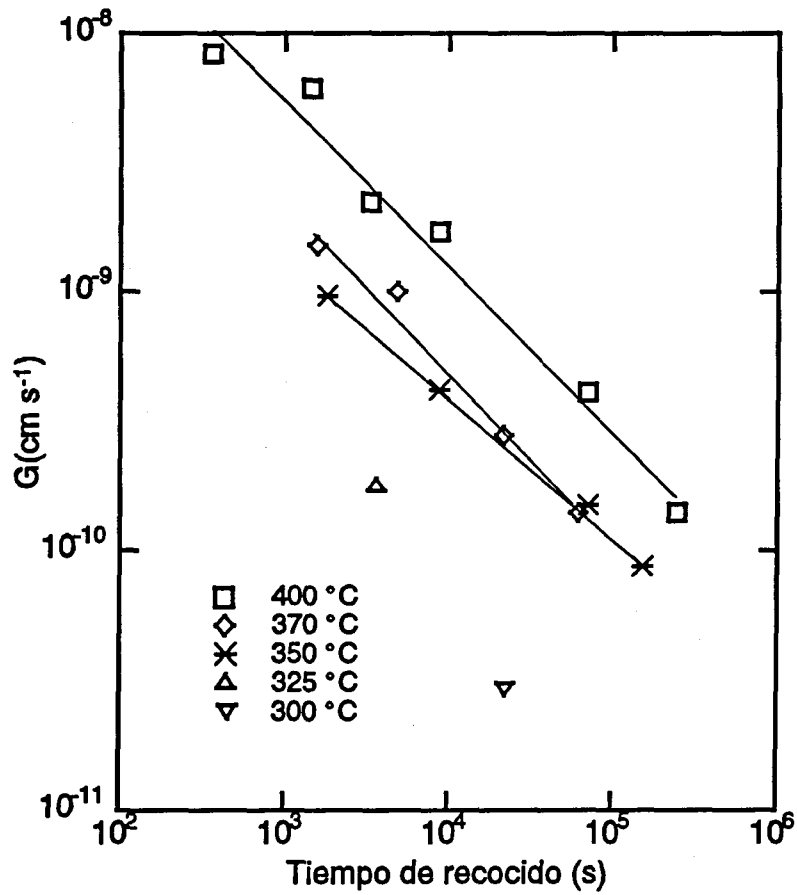


Figura 4.29 Valores del coeficiente  $G$  obtenidos a diferentes temperaturas y diferentes tiempos en función del tiempo de recocido.

$$D(t) = W_D (w_D t)^{-\alpha_D} \quad \text{y} \quad G(t) = W_G (w_G t)^{-\alpha_G} \quad (4.7)$$

donde  $\alpha_D$  se conoce como el parámetro de dispersión [Street et al. (1987), Kakalios et al. (1987), Jackson (1988), Kakalios y Jackson (1989)] y similarmente denominaremos a  $\alpha_G$  como el parámetro de dispersión del proceso de efusión.  $W_D$  y  $W_G$  dependen solo de T, y  $w_D$  y  $w_G$  son constantes. En el presente material hemos encontrado  $\alpha_D = 0.47$  y  $\alpha_G = 0.64$  para los recocidos a 400 °C. Shinar et al. [Shinar et al. (1989), Mitra et al. (1990)] han publicado para el parámetro de dispersión un valor de  $\alpha_D = 0.7$ . Recientemente, Van Den Boogaard et al. (1991) encontraron  $\alpha_D = 0.5$ , muy cercano a nuestro resultado. Nuestros resultados parecen indicar que este parámetro aumenta ligeramente con la temperatura, lo que está de acuerdo con el resultado de Tang et al. (1990 y 1991), aunque en nuestro caso habría que ampliar el número de mediciones para confirmar este resultado. Un comportamiento similar se observa para  $\alpha_G$ .

Generalmente, la dispersión en el proceso de difusión ocurre cuando existen trampas con una distribución de energía. En el modelo de vidrio de hidrógeno propuesto por el grupo Xerox [Kakalios y Jackson (1989)], existe una distribución de energía exponencial para las trampas. Tang et al. (1991) concluyen que la variación del parámetro de dispersión esta fuertemente correlacionado con las condiciones de preparación de las capas, lo que determina la concentración y tipo de defectos que producen este fenómeno, y proponen un mecanismo en que los clusters de H juegan un papel predominante.

Los factores pre-exponenciales  $D_0$  y  $G_0$  en las ecuaciones (4.6) contienen las dependencias en el tiempo explicitadas en las ecuaciones (4.7), por tanto, para determinar las energías de activación  $E_D$  y  $E_G$  deben considerarse diferentes temperaturas a un mismo tiempo de recocido. Los coeficientes D y G como funciones de la temperatura a tiempo fijo pueden deducirse de los datos en las figuras 4.28 y 4.29 (como intersecciones de las rectas representadas con una recta vertical  $t = \text{cte}$ ). Si tomamos  $t = 10^3$  s las energías de activación que se obtienen son  $E_D \approx 1.2$  eV y  $E_G \approx 1.5$  eV, ligeramente inferiores a los obtenidos sin imponer un tiempo de recocido constante.

## 4.6.2.2 Espectro de efusión térmica del H

El TES ha sido ampliamente utilizado en la caracterización del  $\alpha$ -Si:H, sin embargo, la interpretación de los resultados presenta ciertas complicaciones dada la gran cantidad de factores que intervienen. Ello implica que los resultados no siempre sean claros y que sean a veces incluso contradictorios. Esta dificultad es también la causa de que hasta ahora no se haya conseguido una modelización satisfactoria de los espectros de efusión que se observan. Algunos autores han empleado un ajuste heurístico mediante gaussianas [Ohsawa et al. (1985), Lee Wang (1988)] aunque no se ha dado una justificación de porque estas ajustan relativamente bien. Beyer (1985), calcula la evolución del H en una muestra de  $\alpha$ -Si:H en base a un proceso limitado únicamente por la difusión [Beyer y Wagner (1982)]. El espectro calculado muestra apreciables diferencias respecto del experimental.

La evolución del H en el experimento de efusión ( $dN_H/dt$ ) se ha simulado en base a los anteriores resultados. La variable de tiempo,  $t$ , se ha variado en incrementos finitos de 30 s y la derivada temporal se ha aproximado por el cociente  $\Delta N_H/\Delta t$ . El ritmo de calentamiento para la simulación se ha tomado el mismo que en el experimento,  $\beta = 20$  °C/min, ya que los espectros de efusión térmica son sensibles a este parámetro [Weyer y Wagner (1982)]. Hemos asumido que  $\alpha_D$  y  $\alpha_G$  son independientes de la temperatura T, y supuesto que las dependencias de D y G con t pueden extrapolarse a temperaturas mayores de 400 °C y menores de 300 °C. En base a los resultados de SIMS se han usado las siguientes expresiones para los coeficientes de difusión y efusión:

$$D = 2.2 \times 10^{-3} t^{-0.47} \exp(-1.2/KT) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (4.8)$$

$$\text{y} \quad G = 8.4 \times 10^4 t^{-0.64} \exp(-1.5/KT) \text{ cm s}^{-1}, \quad (4.9)$$

las cuales han sido introducidas en la ecuación (4.5). Como espesor efectivo de la capa (desde superficie hasta  $dC_H/dx=0$ ) hemos tomado el valor de 0.15  $\mu\text{m}$  al principio de la evolución térmica y se ha variado linealmente hasta 0.3  $\mu\text{m}$  (toda la capa) cuando todo el H ha efusado de la muestra.

4.6 Estudio de la difusión del hidrógeno en capas no dopadas.

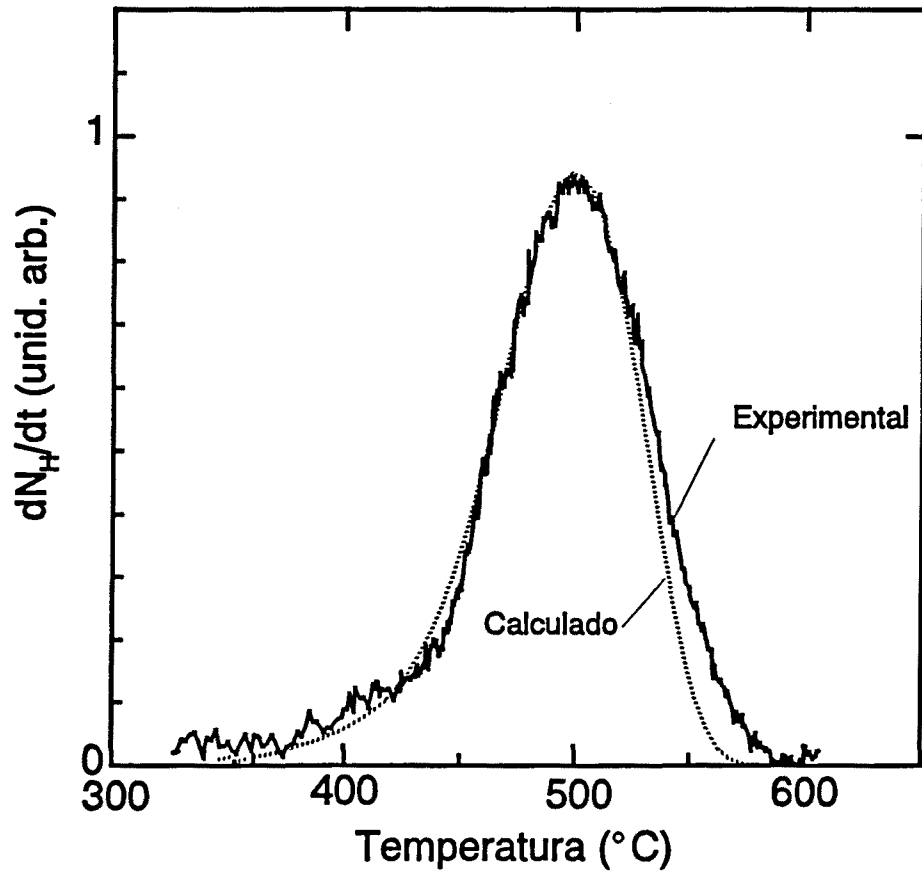


Figura 4.30 Espectro de evolución de H obtenido experimentalmente por TES y el simulado en base a los datos obtenidos por SIMS.

En la figura 4.30 se representan el espectro de evolución de H obtenido experimentalmente por TES y el calculado. Ambos espectros concuerdan relativamente bien salvo en la cola de alta temperatura. Esta diferencia podría explicarse por el hecho de que los coeficientes se han obtenido para temperaturas  $T \leq 400$  °C y extrapolado para  $T > 400$  °C donde podrían ocurrir importantes cambios estructurales. Beyer (1985) propuso que el hidrógeno en enlaces aislados Si:H permanece en la capa y solo efusa cuando la temperatura es lo suficientemente alta para producir la ruptura del enlace. El espectro calculado puede depender sensiblemente de cada uno de los parámetros, en particular, la variación del grosor efectivo y del parámetro de dispersión de la superficie no han sido considerados por otros autores.

El hecho de que el espectro experimental se pueda simular aceptablemente considerando un solo mecanismo de difusión está de acuerdo con Street et al. (1987) quienes proponen que solo existe un proceso de difusión en el material de *a*-Si:H de GD con calidad de dispositivo, en el cual el H se mueve a través de la red de silicio rompiendo enlaces débiles Si-Si.

Es importante resaltar que la evolución del H tal como la hemos calculado no es un ajuste sino una simulación. Ciertamente, sería fácil conseguir un buen ajuste de la evolución del H usando como libres todos los parámetros empleados para la simulación. El ajuste se hace únicamente entre la solución de la ecuación de difusión (ec. (4.4)) y cada uno de los perfiles de concentración. La ecuación (4.4), aunque explícitamente compleja, matemáticamente solo es una función analítica con dos parámetros libres  $D$  y  $G$ .

Para que la simulación sea buena parece pues necesario tener en cuenta tanto la limitación por difusión como la limitación en la superficie y también la variación del grosor efectivo a lo largo de la evolución del H, si bien todo ello en base a un solo mecanismo de difusión. Este resultado puede justificar los fracasos encontrados en los intentos de describir la evolución del H empleando simplificaciones que ignoran algunos de los parámetros importantes. El grosor de las capas es un parámetro determinante en la forma de los espectros. La simulación para diferentes grosores de capa muestran un ensanchamiento y se desplazan hacia temperaturas más altas a medida que el grosor aumenta de forma bastante sensible, lo cual está de acuerdo con lo observado

#### *4.6 Estudio de la difusión del hidrógeno en capas no dopadas.*

experimentalmente [Roch (1991)].

El problema se centra pues en la descripción exhaustiva de un fenómeno simple más que en la búsqueda de varios mecanismos descritos cada uno de ellos de manera incompleta. No obstante cabe esperar que en muestras de peor calidad que la analizada intervengan más de un mecanismo en la evolución del H.

## 4.7 Resumen

Se han caracterizado capas finas de a-Si:H mediante el análisis por SIMS del hidrógeno contenido en las mismas. Se ha realizado un estudio previo del fondo y condiciones óptimas para la detección del H. Se ha estudiado la distribución y el contenido de H en las capas, un efecto de acumulación del mismo en la intercara capa sustrato, y la difusión y efusión bajo la acción de tratamientos térmicos.

Las mejores de nuestras condiciones para la detección del H corresponden al bombardeo con especies primarias de oxígeno y detección de secundarios positivos, con un área de barrido de  $390 \times 390 \mu\text{m}^2$  y una intensidad primaria de 500 nA, ó  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$  a 50 nA. El límite de detección viene determinado por la adsorción sobre la superficie de la muestra, de gases residuales que contienen H, los cuales son erosionados e ionizados por el haz primario. En la detección de secundarios negativos, el límite de detección es superior al conseguido en positivos y parece estar determinado por efectos relacionados con electrones secundarios.

Se han realizado perfiles en profundidad de  $^1\text{H}^+$  en capas pertenecientes a tres series diferentes de muestras fabricadas cambiando sistemáticamente los parámetros tecnológicos de, dilución de silano con  $\text{H}_2$ , fracción de fosfina y temperatura de sustrato.

Los perfiles correspondientes a la serie de diferentes mezclas de los gases  $\text{SiH}_4$  y  $\text{H}_2$ , muestran que el H se distribuye de forma homogénea en todas las capas, existiendo diferencias pequeñas en la concentración. El contenido total de H tiende a crecer cuando aumenta la fracción de silano.

En la serie de muestras dopadas con diferentes contenidos de fósforo se aprecia una tendencia de la concentración de H a crecer con la fracción de fosfina, más acusado en las fracciones menores. La tendencia a crecer es más evidente considerando el contenido total de H. El H se distribuye de forma muy homogénea en el interior de las capas pero presenta curvaturas en los extremos, más apreciables hacia la intercara. Este resultado podría deberse a una disminución de la energía de activación para la difusión del H en el a-Si:H con el dopado y por tanto un coeficiente de difusión mayor, que provocaría, por un lado, una efusión del H fuera de la capa, y por el otro una migración hacia cavidades y defectos



existentes en la intercara producidos durante el crecimiento de la capa. Esta suposición viene apoyada por la presencia de fuertes picos de señal de H en la intercara. En esta serie también se ha obtenido la concentración arbitraria de P a partir de los perfiles en profundidad, encontrándose buena correlación con la fracción de fosfina introducida.

La tercera serie de muestras, obtenida variando sistemáticamente la temperatura de sustrato, muestra como la concentración de H disminuye al aumentar la temperatura, encontrándose mayores diferencias de concentración que en las series anteriores. Se observa que a temperaturas mayores de 300 °C la concentración tiende a presentar una dependencia con la profundidad, mostrando curvaturas hacia la superficie y hacia la intercara al mismo tiempo que comienza a apreciarse un pico en la señal de H en la intercara, siendo máximo el efecto en la capa de 400 °C.

En capas crecidas con temperatura de sustrato de 300 °C, sometidas a un recocido a temperatura constante, los perfiles presentan curvaturas de la concentración de H hacia la superficie tan apreciables como hacia la intercara. También aparecen picos de la señal de H en la intercara cuya intensidad depende del tiempo de recocido. La hipótesis de la acumulación del H en la intercara viene confirmada por la presencia de macroexplosiones que se producen en la capa durante los recocidos a temperaturas altas. Los cráteres pueden verse a simple vista presentando en su mayoría forma circular con un diámetro medio de unos 100  $\mu\text{m}$ . Las explosiones parecen producirse en la intercara puesto que todos los cráteres tienen la misma profundidad y su valor es el mismo que el grosor de la capa. Esto hace pensar en la existencia de cavidades situadas en la intercara donde se acumula el H y provoca una presión en el interior de las mismas que aumenta con la temperatura.

Se ha realizado un estudio de la difusión y efusión del H en capas de a-Si:H no dopado con calidad de dispositivo, con una concentración de hidrógeno de aproximadamente 4 at.% y un grosor de 0.3  $\mu\text{m}$ . Los procesos de la difusión y de la efusión se observan paso a paso, comparando los perfiles en profundidad realizados antes y después de cada tratamiento térmico al que son sometidas las capas. Se ha cuantificado el H desorbido y la redistribución dentro del material, y se ha calculado el coeficiente de difusión (D) y el de efusión (G) para cada temperatura y cada tiempo de recocido, así como los parámetros de dispersión correspondientes para varias temperaturas.

En base a los resultados obtenidos del estudio de la difusión se ha simulado la evolución del H y comparado con la obtenida experimentalmente mediante TES. Los resultados obtenidos son coherentes con la suposición de que solo existe un mecanismo de difusión en el material de a-Si:H crecido por plasma con calidad de dispositivo. En este proceso el H se mueve a través de la red amorfa rompiendo enlaces débiles Si-Si.

Referencias

- 1 Andreu J., Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (1986).
- 2 Andujar J.L., Bertran E., Canillas A., Andreu J., Esteve J. and Morenza J.L., *Vacuum*, **39**, 795 (1989).
- 3 Andujar J.L., Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (1990).
- 4 Benninghoven A., Rüdener F.G. y Werner H.W., *Secondary Ion Mass Spectrometry*, (Wiley, New York, 1987) p.792.
- 5 Beyer W., in: *Tetrahedrally-Bonded Amorphous Semiconductors*, ed. by D. Adler and H. Fritzsche, (Plenum Press, New York, London, 1985) p. 129.
- 6 Beyer W., Herion J. and Wagner H., *Journal of Non-Crystalline Solids* **114**, 217 (1989).
- 7 Beyer W., *Physica B*, **170**, 105 (1991).
- 8 Beyer W. y Wagner H., *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 8745.
- 9 Beyer W., Weller H.C. and Zastrow U., *Journal of Non-Crystalline Solids* **137&138**, 37 (1991).
- 10 Canillas A., Bertran E., Andujar J.L. y Morenza J.L., *Vacuum*, **39**, 785 (1989).
- 11 Canillas A., Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (1991).
- 12 Carlson D.E. y C.W. Magee, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 81 (1978).
- 13 Carlson D.E., R. W. Smith, C. W. Magee and P. J. Zanzucchi, *Philos. Mag. B*, **45**, 51 (1982)
- 14 Carlson D. E. and Magee C.W., *Appl. Phys. Lett.* **33**, 81 (1978).
- 15 Carslaw H.S. y Jaeger J.C., in: *Conduction of heat in solids*, (Oxford University Press, 1959) p. 119.
- 16 Clark G. J., C. W. White, D. D. Allred and B. R. Appleton; C.W. Magee and D. E. Carlson, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 582 (1977).
- 17 Clegg J.B., en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS V*, ed. por A. Benninghoven, R.J. Colton, D.S. Simons y H.W. Werner, (Springer-Verlag, Berlin, 1986) p.112.

- 18 Chittick R.C., J.H. Alexander y H.F. Sterling, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 77 (1969).
- 19 Chou S.F., Schwarz R., Okada Y., D. Slobodin and Wagner S., in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **95**, (1987) p. 165.
- 20 Delgado J.C., Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (1989).
- 21 Delgado J.C., J. Andreu, G. Sardin y J.L. Morenza, *Thin Solid Films*, **191**, 283 (1989).
- 22 Eicke A., G. Bilger y G.H. Bauer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **114**, 474 (1989).
- 23 Eicke A. y G. Bilger, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **341**, 214 (1990).
- 24 Frenzel H. y J.L. Maul, en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS III*, ed. por A. Benninghoven, J. Giber, J. László, M. Riedel y H.W. Werner, (Springer-Verlag, Berlin, 1982), p.94.
- 25 Hofman S., en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS III*, ed. por A. Benninghoven, J. Giber, J. László, M. Riedel y H.W. Werner, (Springer-Verlag, Berlin, 1982), p. 186.
- 26 Jackson W.B., Tsai C.C. and Santos P.V., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **137&138**, 21 (1991).
- 27 Jackson W.B., *Phys. Rev. B*, **38**, 3595 (1988).
- 28 Jackson W.B. and Kakalios J., *Phys. Rev. B*, **37**, 1020 (1988).
- 29 Kakalios J., Street R.A. and Jackson W.B., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1037 (1987).
- 30 Kakalios J. and Jackson W.B., in: *Amorphous Silicon and Related Materials*, ed. by H. Fritzsche, (World Scientific, Singapore, London, 1989) p. 207.
- 31 Kasaneva J., Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (1990).
- 32 Khait Y.L., Weil R., Beserman R., Beyer W. and Wagner H., *Journal of Non-Crystalline Solids* **137&138**, 45 (1991).
- 33 Kobayashi J., M. Nakajima y K. Ishida, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 86 (1988).
- 34 Kobayashi J., M. Nakajima y K. Ishida, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, 2542 (1989).
- 35 Lanzaillotto A. M., *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 983 (1990).

### Referencias

- 36 Labidi H., Zellama K., Germain P., Astier M., Lortigues D., Bardeleben J.V., Theye M.L., Chahed L. y Godet C., *Physica B*, **170**, 265 (1991).
- 37 Lee W.Y. y W.S. Wang, *Appl. Phys. A*, **46**, 281 (1988).
- 38 López F., M.V. García-Cuenca, J.L. Andújar and J.L. Morenza, in: *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VIII*, ed. por A. Benninghoven, K.T.F. Janssen, J. Tümpner and H.W. Werner (Wiley, New York, 1992), p. 459.
- 39 López F., J.L. Andújar, J.L. Morenza, M.V. García-Cuenca, *Applied Surface Science*, (1993), en prensa.
- 40 López F., M.V. García-Cuenca y J.L. Morenza (a) pendiente de publicación.
- 41 López F., M.V. García-Cuenca, J.L. Andujar, A. Canillas y J.L. Morenza (b) pendiente de publicación.
- 42 Madan A., en "Properties of Amorphous Silicon (2ª edición)", EMIS Datareviews Series No.1, (London, New York, 1989), p. 589.
- 43 Magee C.W., R.E. Honig y C. A. Evans, Jr., en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS III*, ed. por A. Benninghoven, J. Giber, J. László, M. Riedel y H.W. Werner, (Springer-Verlag, Berlin, 1982) p. 172.
- 44 Mitra S., Shinar R. and Shinar J., *Physical Review B*, **42**, 6746 (1990).
- 45 Nakamura M. y Misawa Y., *J. Appl. Phys.* **68**, 1005 (1990).
- 46 Pantelides S.T., *Phys. Rev. B*, **36**, 3479 (1987).
- 47 Roch C., Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (1991).
- 48 Sardin G., Andreu J., Delgado J.C. y Morenza J.L., *Solar Energy Materials*, **17**, 227 (1988).
- 49 Sardin G. y Morenza J.L., *Solar Energy Materials*, **20**, 189 (1990).
- 50 Sardin G., Andreu J., Delgado J.C., Esteve J. y Morenza J.L., en: *7th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, (Reidel, Dordrecht, Holland, 1986) p. 577.
- 51 Scilla G.J., en *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS V*, ed. por A. Benninghoven, R.J. Colton, D.S. Simons y H.W. Werner, (Springer-Verlag, Berlin, 1986) p. 115.
- 52 Serra J., Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (1991).

- 53 Shimizu I., en "Properties of Amorphous Silicon (2ª edición)", EMIS Datareviews Series No.1, (London, New York, 1989), p. 594.
- 54 Shinar J., Shinar R., Mitra S. and Kim J.-Y., *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2001 (1989).
- 55 Sopka J, y H. Oechsner, *J. Non-Cryst. Solids*, **114**, 208 (1989).
- 56 Street R.A and Tsai, *Philos. Mag B*, **57**, 663 (1988).
- 57 Street R.A, Kakalios J., Tsai C.C. and Hayes M., *Phys. Rev. B*, **35**, 1316 (1987).
- 58 Street R.A., *Physica B*, **170**, 69 (1991). (también papel del H)
- 59 Street R.A, Tsai C.C., Kakalios J. and Jackson W.B., *Philos. Mag. B*, **56**, 305 (1987).
- 60 Tang X.-M., Weber J. and Baer Y., *Phys. Rev. B*, **41**, 7944 (1990).
- 61 Tang X.-M., Weber J., Baer Y. and Finger F., *Physica B*, **170**, 146 (1991).
- 62 Taraskin S., *Journal of Non-Crystalline Solids* **137&138**, 25 (1989).
- 63 Tong B.Y. en *Properties of Amorphous Silicon* (2ª edición), EMIS Datareviews Series No.1, (London, New York, 1989), p. 491.
- 64 Van den Boogaard M.J., Arnold Bik W.M., Habraken F.H.P.M. and Van Der Weg W.F., *Journal of Non-Crystalline Solids* **137&138**, 29 (1991).
- 65 Vanderheiden E.J., Ohlsen W.D. y Taylor P.C., en *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **95**, (1987) p. 159.
- 66 Wilson R.G, *J. Appl. Phys.* **49**, 1277 (1986).
- 67 Wilson R.G., *J. Appl. Phys.* **61**, 2826 (1987).
- 68 Williamson D.L., A.H. Mahan B.P. Nelson y R.S. Grandall, *J. Non-Cryst. Solids*, **114**, 226 (1989).
- 69 Yamaguchi M. y Morigaki K., *Journal of Non-Crystalline Solids* **137&138**, 57 (1991).

## ***CONCLUSIONES***

## CONCLUSIONES

### Aportaciones a la técnica:

- Se ha desarrollado un método para ajustar dinámicamente el voltaje aplicado a la muestra durante los análisis en profundidad por erosión atómica.
- El método permite realizar los perfiles en profundidad manteniendo el máximo del espectro de energía en la banda de paso del instrumento con un acoplamiento de  $\pm 1$  eV.
- Los resultados en capas aislantes muestran las importantes diferencias entre las señales medidas con ajuste dinámico de voltaje y las correspondientes señales tomadas con voltaje fijo.
- Se ha descrito un método para la determinación del ritmo de erosión en perfiles en profundidad por erosión atómica.
- Las aplicaciones presentadas muestran que el ritmo de erosión se puede determinar utilizando instrumentación rutinaria, con un requisito mínimo de un haz de iones con barrido lineal.

### Capas finas de a-C:H:

- En este estudio se ha comprobado que el uso de iones primarios de oxígeno a una energía de 3 keV junto a la detección de las especies secundarias positivas  $C_2^+$  y  $C_3^+$ , son condiciones favorables para la caracterización estructural de capas de a-C:H. Los resultados indican que las razones entre las intensidades  $C_2^+$  y  $C_3^+$  reflejan diferentes proporciones en el carácter gráfico o tipo-diamante de las capas.



- Se ha determinado que las capas crecen con una estructura más grafitica después de un grosor límite. Este cambio estructural podría estar relacionado con el aumento en la tensión compresiva intrínseca que tiene lugar durante el crecimiento de las capas.

- En todas las capas analizadas se observa la presencia de silicio en el interior de la capa durante un tiempo de ataque largo. La transición entre el Si y el a-C:H tiene decenas de nanómetros y estaría originada por la erosión atómica que ocurre simultáneamente al crecimiento de la capa.

- En las dos series de capas depositadas en un rango de potenciales de auto-polarización, se encuentra que la razón entre las intensidades  $C_2^+$  y  $C_3^+$  presenta un valor mínimo, y la anchura de la transición Si-C presenta un máximo, alrededor de 450 V. Este comportamiento podría deberse a la competencia entre los efectos de la erosión y el depósito de energía por parte de las especies que inciden en la superficie en crecimiento. El mínimo en la razón  $C_2^+/C_3^+$  y el máximo en la transición Si-C se encuentran en las capas de dureza e índice de refracción máximos. Con la refrigeración del sustrato la razón entre  $C_2^+$  y  $C_3^+$  disminuye y la transición Si-C aumenta, lo que muestra el importante efecto de la evacuación de energía desde la superficie hacia el sustrato.

- En la serie de capas depositadas sobre sustrato calentado la razón  $C_2^+/C_3^+$  y la anchura de la transición son esencialmente constantes en función de la temperatura entre 440 y 615 K.

### Capas finas de a-Si:H:

- Se ha determinado que las mejores de nuestras condiciones para detectar H en el a-Si:H corresponden al bombardeo con especies primarias de oxígeno y detección de secundarios positivos, con ellas se obtiene el límite de detección más bajo.
- El H se distribuye de forma homogénea en el interior de las capas pero tiende a disminuir hacia la superficie y hacia la intercara como resultado de la efusión fuera del material y de la difusión hacia la intercara durante el crecimiento. Este fenómeno es más acusado en las capas dopadas y en las capas de la serie de temperaturas de sustrato correspondientes a temperaturas más altas.
- El contenido total de H en las capas tiende a crecer cuando aumenta la fracción de silano o la fracción de fosfina en los gases del plasma, y disminuye apreciablemente al aumentar la temperatura de sustrato.
- En el estudio de la difusión y efusión del H en tratamientos térmicos de capas de a-Si:H no dopado y con calidad de dispositivo, se ha observado un fenómeno de acumulación y vaciamiento de H en la intercara, presumiblemente en macrohuecos creados en esta zona en las primeras etapas del crecimiento. Se ha cuantificado el H desorbido y la redistribución dentro del material, se han calculado los coeficientes de difusión y efusión para cada temperatura y cada tiempo de recocido, así como los parámetros de dispersión correspondientes para varias temperaturas.
- En base a los resultados obtenidos del estudio de la difusión, se ha simulado la evolución del H y comparado con la obtenida experimentalmente mediante TES, encontrándose un buen grado de acuerdo entre ambas. Los resultados obtenidos son coherentes con la suposición de que sólo existe un mecanismo de difusión en el material de a-Si:H crecido por plasma con calidad de dispositivo.

## ANEXO

### PROGRAMA DE CONTROL GRAFI-SIMS

GRAFI-SIMS es el programa de control realizado para la interfaz de datos Atomika A-DIDA 380-30. Se ha escrito en lenguaje básico HP 5.0 y lo forman más de 4000 sentencias de programa caracterizadas en bloques funcionales interrelacionados que pueden utilizarse en ampliaciones o modificaciones del programa. Se ejecuta en basic interpretado sin necesidad de compilación, lo que facilita la depuración del programa y permite su modificación de forma relativamente más fácil. El diálogo con el usuario se realiza mediante ventanas en las que se puede elegir una opción mediante las flechas de cambio de opción más arriba, o simplemente pulsando el número que corresponde a la opción. Las ventanas se componen con diferentes colores para identificar el tipo de ventana, la opción seleccionada, etc. Existen ventanas de menú, de introducción de datos o simplemente de información. El programa admite acceso y caracterización de un programa conectado no sólo en estudio sino también en funcionamiento. Los datos se archivan en ficheros LIP de HP en código ASCII, los cuales mediante el programa LIP-DOC de HP pueden importarse al sistema operativo MSDOS y ser tratados en un ordenador personal compatible IBM PC.

## ANEXO

GRAFI-SIMS corre en un ordenador personal HP serie 9000 modelo 300. El ordenador está conectado con un puerto de comunicaciones estándar IEEE y dos puertos RS232. A través del sistema IEEE recibe los datos de la medición en cuenta por segundo acumulados en el contador de pulsos, así como la comunicación con el plotter y una impresora. Los puertos RS232 permiten el control del programador de masas, módulo de análisis, suministro de potencia del haz, y voltaje del portamuestras.

A continuación daremos una breve descripción del programa indicando su estructura general, el sistema de menús de interacción con el usuario y una breve explicación de las rutinas que lo forman.

## ANEXO

### PROGRAMA DE CONTROL GRAFI-SIMS

GRAFI-SIMS es el programa de control realizado para la microsonda iónica Atomika A-DIDA 3000-30. Se ha escrito en lenguaje basic HP 5.0 y lo forman más de 4000 sentencias de programa estructuradas en bloques funcionales interactivos que pueden utilizarse en ampliaciones o modificaciones del programa. Se ejecuta en basic interpretado sin necesidad de compilación, lo que facilita la depuración del programa y permite su modificación de forma relativamente más fácil. El diálogo con el usuario se realiza mediante ventanas en las que se puede elegir una opción mediante las flechas de cambio de opción más retorno, o simplemente pulsando el número que corresponde a la opción. Las ventanas se construyen con diferentes colores para identificar el tipo de ventana, la opción seleccionada, etc. Existen ventanas de menú, de introducción de datos o simplemente de información. El programa adquiere aspecto y características comparables a un programa comercial no solo en estética sino también en funcionalidad. Los datos se archivan en formato LIF de HP en código ASCII, los cuales mediante el programa LIF-DOS de HP pueden transportarse al sistema operativo MSDOS y ser tratados en un ordenador personal compatible IBM PC.

GRAFI-SIMS corre en un ordenador personal HP serie 9000 modelo 300. El ordenador cuenta con un puerto de comunicaciones standard IEEE y dos puertos RS232. A través del sistema IEEE recibe los datos de la medición en cuentas por segundo acumulados en el contador de pulsos, así como la comunicación con un plotter y una impresora. Los puertos RS232 permiten el control del programador de masas, modos de análisis, conexión/desconexión del haz, y voltaje del portamuestras.

A continuación daremos una breve descripción del programa indicando su estructura general, el sistema de menús de interacción con el usuario y una breve explicación de las rutinas que lo forman.

## **Estructura del programa**

El programa en su conjunto, esta estructurado en tres bloques principales: SIMS, GRAFI Y UTILS. Cada uno de ellos tiene entidad de programa por sí solo, pero en GRAFI-SIMS se encuentran interconectados de forma que cada uno de ellos interviene cuando la función del programa lo requiere.

GRAFI, es el bloque encargado de la representación gráfica y tratamiento de los datos. Los datos a representar o tratar pueden proceder de un archivo en disco, de una función analítica definida por el usuario, o de las medidas realizadas en un análisis de SIMS. Incluye varios grupos de opciones: cambio de parámetros de presentación de la gráfica (tamaño, posición, numeración, divisiones, etiquetado, notación científica/decimal, etc.), opciones de series de datos (símbolos y tamaño en cada series, borrar series, añadir series, intercambiar series, índice numérico, etc.), y tratamiento de datos (cambiar intervalo de una serie mediante función analítica, suavizado de datos, añadir, reparar o borrar puntos, etc.)

SIMS, controla el programa de masas (rango de masas, energía, tiempos de medida), los modos de análisis (perfil, espectro de masas, espectro de energía, imagen, barrido lineal) y la adquisición de los datos.

UTILS, bloque de utilidades con diversas funciones de uso general como visualización de directorios de disco, manejo de ficheros, formateado de discos, estadística de usuarios, editor, etc.

## **Arbol de menús**

Aunque no se indica explícitamente, todos los menús incluyen la opción de volver o cancelar, y una tecla de ayuda, a través de la cual se visualiza en pantalla un archivo conteniendo información sobre el manejo del programa. A continuación se da la estructura general de menús en forma de arbol indicando las opciones más importantes.

**-MENÚ PRINCIPAL****—Grafí**

- Leer archivo
  - Introducir nombre del archivo y bloques de datos a leer
- Función analítica
  - Introducir funciones  $x$  e  $y$
- Gráfica actual

**-Sims**

- Selección de diferentes modos de análisis: Calibrar masas, espectro de masas, perfil, espectro de energía.

**-Estadística**

- Operaciones de búsqueda y recuento de ficheros y usuarios

**-Editor**

- Edita ficheros en formato ascii

**-Directorio**

- Presenta directorios con diferentes opciones

**-Menú SIMS****-Calibrar masas**

- Tabla de calibración de masas (varias opciones)

**-Espectro de masas**

- Introducir parámetros (barrido del haz, rango de masas, voltaje, tiempo/punto, resolución de masa)

- Empezar
- Continuar
- Texto
- Grafí

**-Perfil**

- Introducir canales y parámetros del perfil

- Empezar
- Continuar
- Texto
- Tabla
- Grafí

**-Espectro de energía**

- Introducir masas y Rango de energía

- Empezar
- Continuar
- Texto
- Grafí

**-Menú grafi**

**-Cambios**

- Números ejes
- Símbolos series
- Etiquetas
- Divisiones
- Tamaño ejes
- Elementos visibles
- Texto pantalla
- Tabla de series

**-Series**

- Añadir serie
- Borrar serie
- Modificar datos
- Suavizar datos
- Intercambiar dos series
- Reducir el número de puntos

**-Imprimir**

- Imprimir plotter
  - Introducir velocidad y opciones de color
- Plotter apaisado
  - Introducir velocidad y opciones de color
- Enviar impresora
- Impresora apaisado

**-Archivos**

- Archivar
  - Archivo GRAFI
  - Archivo SIMS
  - Archivo DATOS
  - Formato

**-Menú editor**

- Leer fichero
- Editar
- Archivar
- Imprimir

**-Menú utils**

- Buscar archivo
  - Introducir cadena de caracteres
- Directorio
  - Unidad de disket
  - Disco duro

**-Menú estadística**

- Recuento de usuarios
  - Búsqueda de ficheros por usuarios y fechas
- Recolectar ficheros por usuarios, fechas, o caracteres

## Rutinas

Algunas de las rutinas indicadas constituyen programas completos, pensados para trabajar de forma interactiva con el resto del programa intercambiando parámetros a través de bloques de variables predefinidas. A continuación damos una lista de las subrutinas más importantes del programa ordenadas alfabéticamente, incluyendo una breve explicación orientativa de la función que realiza:

- Add\_serie** Añade una serie nueva a la gráfica.
- Adjust** Ajusta datos a una función analítica.
- Analytic\_f** Crea datos en base a una función analítica introducida por el usuario.
- Auto\_axe** Calcula automáticamente los parámetros óptimos de los ejes de la gráfica (divisiones, valor inicial, intervalo y exponente) según los datos a representar.
- Beam\_off** Desconecta el haz de iones.
- Beam\_on** Conecta el haz de iones.
- Caps\_lock** Cambia alternativamente el modo de caracteres mayúsculas/minúsculas.
- Catalog** Lee el directorio del disco y lo representa en pantalla con varias opciones.
- Clearscreen** Limpia la pantalla de texto y gráficos.
- Comp\_time\_strng**
- Create\_mass\_tbl** Dibuja una tabla en la gráfica indicando las masas que corresponden a cada canal en el modo de perfil en profundidad.
- Chaneltron\_off** Desconecta el chaneltron en caso de intensidad secundaria excesivamente alta.
- Changes** Cambia parámetros relativos a la gráfica.
- Date\_input** Pregunta la fecha actual.
- Disk\_error** Envía mensajes de error de disco.
- Disp** Crea una ventana para mensajes.
- Editor** Edita archivos de texto.



- Energy Subprograma que realiza los espectros de energía.
- FNFunct Calcula datos en base a una función analítica.
- Frame Dibuja un marco en la pantalla.
- Graph\_menú Menú de la gráfica con diferentes opciones.
- Graph\_param Calcula los parámetros de la gráfica.
- Graph\_text Edita un texto sobre la gráfica.
- Imput\_time Pregunta el tiempo de duración del análisis.
- Ini\_disk Inicializa un disco para su utilización.
- Ini\_gillie Inicializa el contador de pulsos.
- Ini\_interf\_10 Inicializa la interfase de comunicaciones RS232 n°10.
- Ini\_interf\_9 Inicializa la interfase de comunicaciones RS232 n°9.
- Interw Crea una ventana de menú, introducción de datos o de información según diferentes parámetros indicados en el programa.
- Label Dibuja las etiquetas de la gráfica.
- Line Dibuja una línea según diferentes parámetros indicados en el programa.
- MAIN Menú principal con diferentes opciones.
- Main\_editor Menú principal del editor de texto con diferentes opciones.
- Main\_grafi Menú principal del subprograma de gráficas.
- Main\_sims Menú principal del subprograma de SIMS.
- Main\_users Menú principal del subprograma de usuarios.
- Main\_utils Menú principal del subprograma de utilidades.
- Main\_yields Calcula parámetros relativos al ritmo de erosión en base a parámetros físicos que se introducen.
- Mass\_cal Calibración de masas del espectrómetro.
- Mass\_spec Subprograma que realiza el modo de espectro de masas.
- Move\_table Desplaza la tabla de los canales sobre la gráfica en el modo de perfil en profundidad.
- Noise Emite un ruido especial.
- Noise1 Emite un ruido especial.
- Page\_1 Dibuja en la pantalla el texto que acompaña la gráfica.



- Page\_2 Dibuja en la pantalla los ejes de la gráfica y su numeración.
- Paleta Define una paleta de los colores de la pantalla.
- Paleta\_0 Define la paleta por defecto de los colores de la pantalla.
- Pause Para el programa en espera de la pulsación de una tecla al mismo tiempo que emite un mensaje.
- Plot Dibuja la gráfica en el plotter con diferentes opciones sin incluir los datos.
- Plot\_data\_grafi Dibuja los datos de la gráfica en el plotter con diferentes opciones.
- Profile Subprograma que realiza el modo de perfil en profundidad.
- Read\_file Lee un archivo de datos o de gráfica con diferentes opciones.
- Read\_file\_edit Lee un archivo de texto para su edición.
- Read\_funct Lee un archivo que contiene la definición de una función analítica.
- Read\_old\_file Lee un archivo de gráfica perteneciente al programa antiguo.
- Rectangle Dibuja un rectángulo en la pantalla con diferentes opciones indicadas en el programa.
- Reduce\_points Reduce el número de puntos que contiene una o más series a la mitad promediando valores dos a dos.
- Run\_es Comienza la realización de un espectro de energía.
- Run\_gillie Pone en funcionamiento el contador de pulsos.
- Run\_ms Comienza la realización de un espectro de masas.
- Set\_energy Fija el valor del voltaje aplicado al portamuestras.
- Set\_gillie Fija el valor del intervalo de conteo en el contador de pulsos.
- Set\_mass Fija el valor de la masa en el programador de masas.
- Store\_file Archiva una gráfica y los datos correspondientes con diferentes opciones.
- Store\_file\_edit Archiva un texto procedente del editor de textos.
- Table\_series Crea una tabla de los canales sobre la gráfica en el modo de perfil en profundidad.
- Table1 Imprime una tabla en la impresora para utilidades del servicio.
- Table2 Imprime una tabla en la impresora para utilidades del servicio.
- View\_wind Define las coordenadas de la pantalla.







