

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física "Gleb Wataghin"



## Relatório Final

# Aperfeiçoamento do Experimento de Caracterização de Filmes Finos Semicondutores

**Aluno:** Lucas Romano Muniz      **RA:** 009166

**Orientador:** Prof. Dr. Ivan Emilio Chambouleyron

F-809: Instrumentação para Ensino

Coordenador da disciplina: Prof. Dr. José Joaquim Lunazzi

## Introdução

O termo Filmes Finos é aplicado aos “coatings”, que possuem uma espessura muito fina e ampla aplicabilidade. Com o avanço da tecnologia de alto vácuo, os filmes finos passaram a ser aplicado às superfícies de componentes ópticos (lentes, prismas, filtros, etc.); em ligas e revestimento dos mais diversos tipos de materiais, como roupas, jóias, materiais poliméricos, etc. Os filmes finos desempenham uma função essencial na tecnologia de circuitos e dispositivos integrados. Esses filmes podem ser condutores, semicondutores, ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou por “sputtering”.

Nos anos recentes tem havido avanços no desenvolvimento de métodos de recuperação das propriedades ópticas e da espessura de filmes finos a partir de dados de transmitância. No caso geral, este é um problema subdeterminado de difícil solução [1]. Existem métodos aproximados para tratar o caso de filmes finos que apresentam, no espectro de transmitância, figuras de interferência em regiões de baixa ou nula absorção [2]. Na UNICAMP foram desenvolvidos métodos computacionais que permitiram resolver, com sucesso, o caso geral [3-6].

## Resumo

Nesta etapa, começamos a utilizar um método computacional desenvolvido na Unicamp, chamado de PUMA (Pointwise Unconstrained Minimization Approach) [4], que recupera as constantes ópticas e a espessura de filmes finos usando somente os dados de transmissão. Este é um problema inverso, com muitas soluções locais e não globais. Através do uso de modelos de programação

não linear esse problema foi resolvido, conseguindo obter uma solução global para as propriedades ópticas de qualquer tipo de filmes depositados sobre substratos transparentes. Através do PUMA, conseguimos obter excelentes resultados na recuperação das propriedades ópticas dos filmes de germânio amorfo. Finalmente as comparamos com os resultados obtidos pelo método de Swanepoel [2].

## Metodologia

Neste projeto de instrumentação propomos um aperfeiçoamento do experimento de caracterização de um filme fino semiconductor da disciplina F 640: Laboratório de Vácuo e Criogenia. Neste primeiro relatório iremos apresentar os resultados de recuperação de propriedades ópticas e da espessura obtidos a partir de medidas de transmitância de um filme fino de germânio-silício hidrogenado depositado sobre um substrato de vidro e dois filmes de germânio também depositados sobre vidro, ambos feitos através da técnica de pulverização catódica (ou *sputtering*). Esta técnica é uma das mais importantes para a deposição de filmes finos em geral.

A partir do espectro de transmitância do filme fino preparado determinamos a espessura e as propriedades ópticas e do material depositado, índice de refração, banda de energia proibida do filme e coeficiente de absorção.

Para realizar a deposição por *sputtering*, utilizamos o sistema de vácuo ilustrado na Figura 1. Esta figura mostra um esquema simplificado de um sistema de pulverização catódica, que descreve bem a montagem experimental que será

utilizada no laboratório. Tipicamente, o “alvo”, que é uma placa de material a ser depositado ou do material na qual um filme deverá ser sintetizado, é ligado ao terminal negativo (catodo) de uma fonte alta tensão. O substrato onde se quer depositar o filme (anodo) é colocado em um suporte que é ligado ao outro terminal da fonte de alta tensão. Normalmente, este terminal está aterrado. Para iniciar e manter a descarga será introduzido um gás a baixa pressão, usualmente no intervalo de pressão de mTorr. O gás utilizado para pulverização catódica foi o argônio, embora outros gases, como xenônio e o kriptônio possam ser usados também.

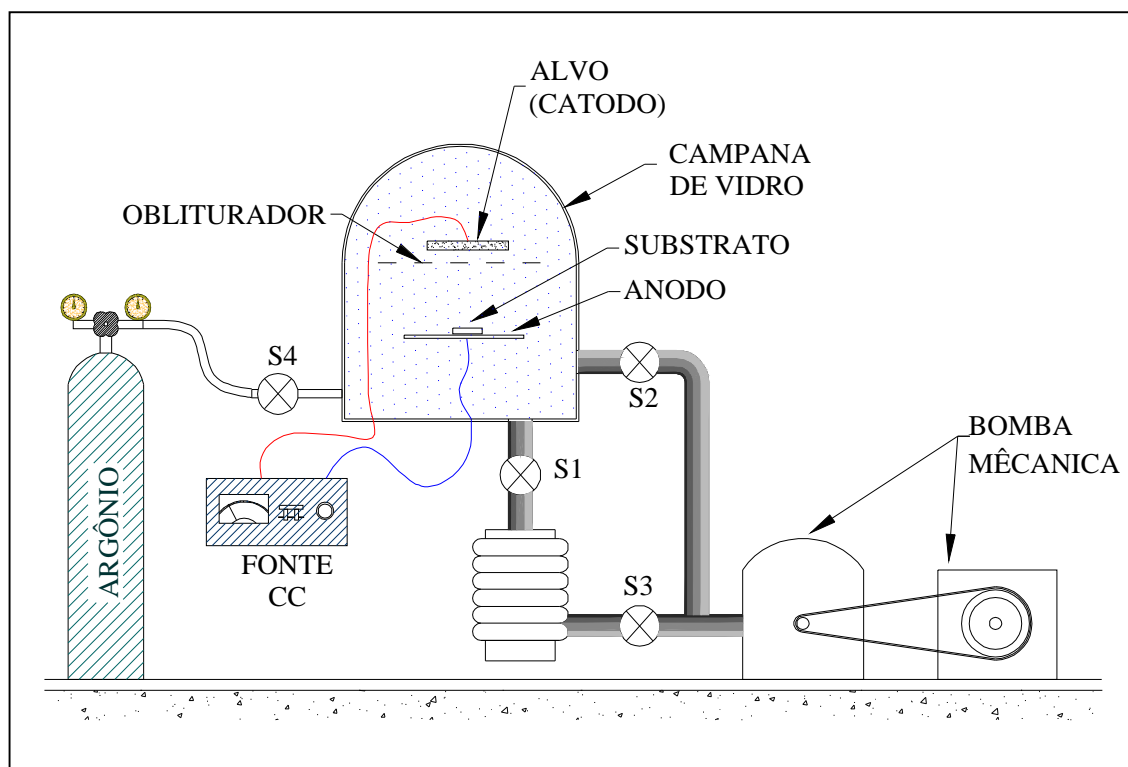


Figura 1: Montagem experimental utilizada na deposição do filme.

Após a preparação do filme fino, fizemos as medidas de transmitância óptica. Utilizamos o Espectrofotômetro Lambda 9 da Perkin Elmer na região do visível e infravermelho próximo (400nm a 2600nm), onde ambos, o filme e o substrato permitem a passagem da luz.

Com estes dados em mãos fizemos a recuperação das constantes ópticas e da espessura utilizando o método descrito em [3-7].

## Resultados

Através de estudos recentes, a Unicamp conseguiu resolver o problema geral de encontrar as constantes ópticas e a espessura de filmes finos e revestimentos dielétricos [3-7]. Esse é um problema difícil e de grande importância tecnológica e econômica. Aqui consideraremos o problema de determinar o coeficiente de absorção  $\kappa(\lambda)$ , o índice de refração  $n(\lambda)$  e a espessura  $d$  de filmes finos usando somente dados da transmissão. Dado o comprimento de onda  $\lambda$ , e o índice de refração do substrato  $s(\lambda)$ , a transmitância teórica dada por:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (1)$$

onde

$$A = 16s(n^2 + \kappa^2), \quad (2a)$$

$$B = [(n+1)^2 + \kappa^2][(n+1)(n+s^2) + \kappa^2], \quad (2b)$$

$$C = [(n^2 - 1 + \kappa^2)(n^2 - s^2 + \kappa^2) - 2\kappa^2(s^2 + 1)]2 \cos \varphi - \kappa[2(n^2 - s^2 + \kappa^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + \kappa^2)]2 \sin \varphi, \quad (2c)$$

$$D = [(n-1)^2 + \kappa^2][(n-1)(n-s^2) + \kappa^2], \quad (2d)$$

$$\varphi = 4\pi nd / \lambda, \quad x = \exp(-\alpha d), \quad \alpha = 4\pi\kappa / \lambda \quad (2e)$$

Nosso problema é de grande indeterminação, pois para cada comprimento de onda  $\lambda$ , a simples equação

$$\text{Transmissão teórica} = \text{Transmissão medida} \quad (3)$$

tem três incógnitas,  $d$ ,  $n(\lambda)$  e  $\kappa(\lambda)$ , e somente  $d$  é repetido para todos os valores de  $\lambda$ . Logo, ao invés de impor expressões funcionais para  $n(\lambda)$  e  $\kappa(\lambda)$ , como fizemos anteriormente, as restrições físicas nos levam a resolver o problema da seguinte forma:

$$\text{minimizar } \sum_{\lambda} [\text{transmissão teórica}(\lambda) - \text{transmissão medida}(\lambda)]^2 \quad (4)$$

sujeito as Restrições Físicas

Com a utilização do PUMA podemos fazer uma recuperação bem mais eficiente do que a feita acima para os filme de germânio, utilizando [2], pois não estaremos nos restringindo a filmes com franjas de interferência na região de absorção quase nula. Com o PUMA podemos fazer a recuperação das constantes ópticas e da espessura para qualquer tipo de filmes finos que estejam depositados sobre vidro Corning ou silício cristalino (ou qualquer outro substrato transparente, desde que incluído no banco de dados do programa).

Cada vez que executamos o programa (PUMA), esse retorna dois arquivos: um deles devolve um arquivo de dados necessários para podermos recuperar o

índice de refração e o coeficiente de absorção; o outro dá os dados da transmitância recuperada pelo PUMA. O programa também nos fornece o valor do erro quadrático, este corresponde ao valor das constantes ópticas com a melhor estimativa que podemos obter do programa, pois conforme a equação (4) este erro é o que sobra da somatória entre as diferenças das transmitâncias recuperadas e medidas.

Para fazer tais recuperações, tivemos que solicitar uma área no Laboratório de Ensino de Física (LEI), pois o PUMA opera no Sistema Operacional é LINUX. Assim vencidas essas etapas foi feito um contato com o doutorando Sérgio Drumond Ventura, do Instituto de Matemática (IMECC), que faz pesquisa nesta área, para que ele nos ensinasse como operar o programa. O endereço eletrônico (<http://www.ime.unicamp.br/~puma>), juntamente com inúmeras reuniões com o Sérgio, foram necessárias para responder dúvidas freqüentes com respeito ao PUMA. Após um período de aprendizagem do programa e do sistema operacional LINUX, visto que este não era do meu conhecimento, conseguimos fazer a recuperação das constantes ópticas e da espessura da série de seis filmes de germânio amorfo.

Para efeito de comparação, vamos tomar as análises feitas com o PUMA para os filmes Ge e SiGe:H (os mesmos filmes que foram utilizados pelo método de Swanepoel descrito no relatório parcial). Logo, poderemos analisar qualitativamente e quantitativamente esses dois métodos. Os dados da espessura obtidos com o PUMA estão descritos na tabela 1. As outras duas colunas correspondem a faixas de comprimento de onda utilizadas e o valor do erro quadrático obtido em cada faixa. A utilização de duas faixas diferentes serve para

comparar os resultados obtidos tomando uma faixa maior, onde possuem ruídos na curva de transmissão, e uma faixa mais “limpa”, onde a curva aparece de forma mais suave.

Tabela 1: Valores de espessura obtidos com o PUMA para os filmes Ge e SiGe:H.

<b>Resultados dos Filme com o PUMA</b>			
<b>Filme</b>	<b>Faixas (nm)</b>	<b>Espessura (nm)</b>	<b>Erro Quadrático</b>
<b>Ge</b>	1: 1500 – 2600	3042	1,388E-03
	2: 400 – 2600	3044	7,366E-04
<b>SiGe:H</b>	1: 645 – 2000	630	7,095E-03
	2: 800 – 2600	626	1,346E+04

A partir da tabela 1, podemos notar que houve uma melhor recuperação da espessura quando utilizamos uma faixa onde não ocorrem ruídos. Tanto para o filme SiGe:H quanto para o filme Ge obteve-se um ótimo valor para a espessura, em ambas as faixas. No filme SiGe:H os melhores resultados, tanto para a espessura quanto para o erro quadrático, foram obtidos na faixa onde não ocorreram muitos ruídos no espectro de transmissão.

Com um dos arquivos de saída do programa, é possível comparar a curva de transmitância medida no espectrofotômetro (curva pontilhada) com os valores recuperados pelo programa (representados por círculo abertos). Em ambos os filmes utilizamos os arquivos de transmissão para os dados da faixa 2, pois esta possui mais pontos dentro do espectro total. Os gráficos do índice de refração e do coeficiente de absorção para o filme Ge (figuras 2, 3 e 4) mostram que as faixas estão bem próximas para ambos os gráficos de constantes ópticas. A transmitância recuperada também está praticamente sobre a curva da transmitância medida.



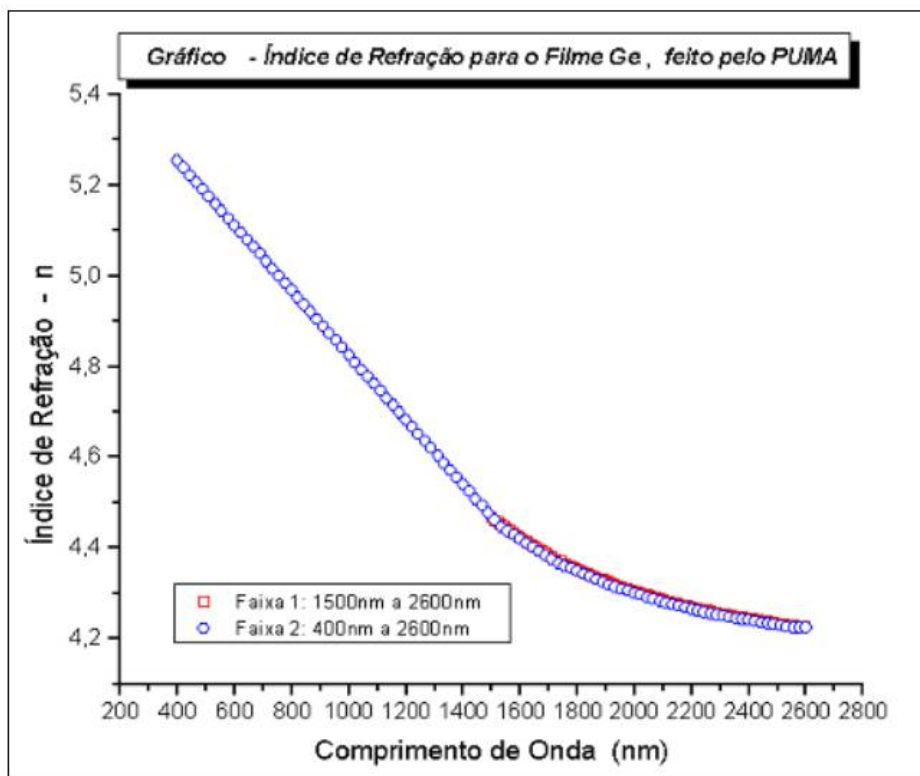


Figura 2: Gráfico do Índice de Refração para o Filme Ge, em ambas as faixas.

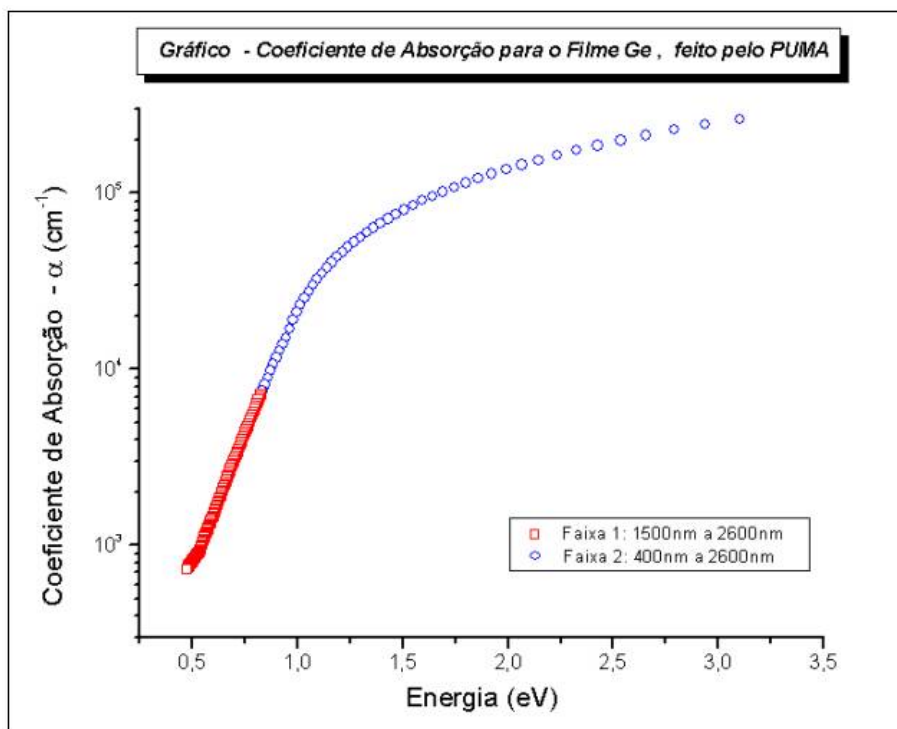


Figura 3: Gráfico do Coeficiente de Absorção para o Filme Ge, em ambas as faixas.

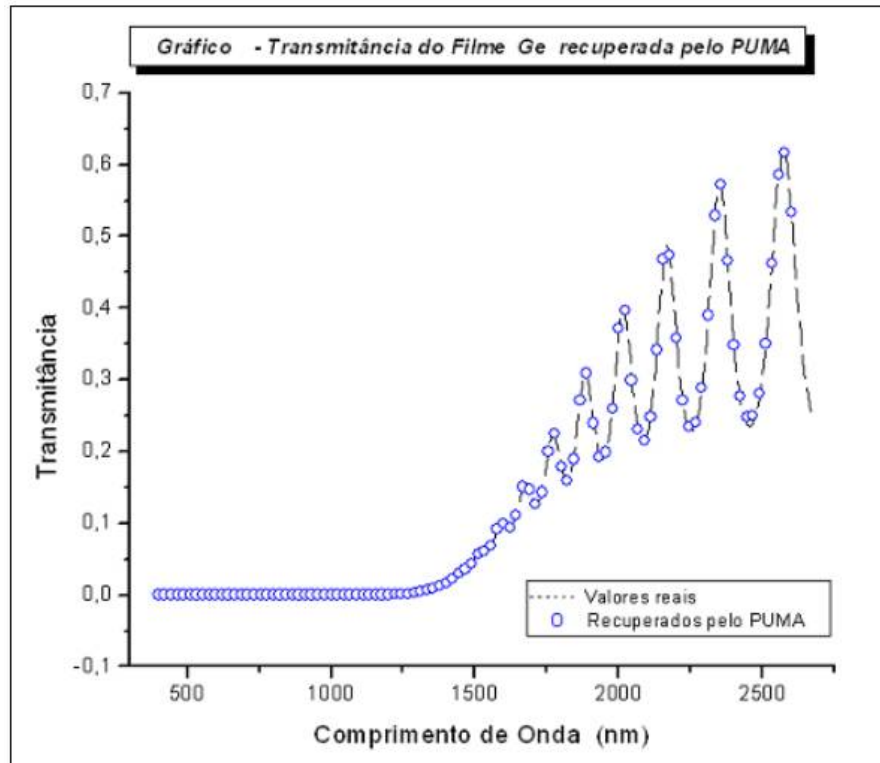


Figura 4: Transmitância recuperada pelo PUMA para o Filme Ge.

As figuras 5, 6 e 7 mostram os gráficos do índice de refração em função do comprimento de onda, do coeficiente de absorção em função da energia e transmitância recuperada pelo PUMA, respectivamente, para o filme SiGe:H.

Nestes gráficos vamos colocar conjuntamente os valores de índice de refração e coeficiente de absorção obtidos com o Método de Swanepoel para verificar a aplicabilidade deste perante o PUMA. Vemos que os valores obtidos para cada faixa estão bem próximos. Notamos isso pela proximidade das curvas nos gráficos do índice de refração e o coeficiente de absorção (em quase todo o espectro). Os pontos recuperados pelo PUMA para a transmitância estão justamente sobre a curva do espectro medido.

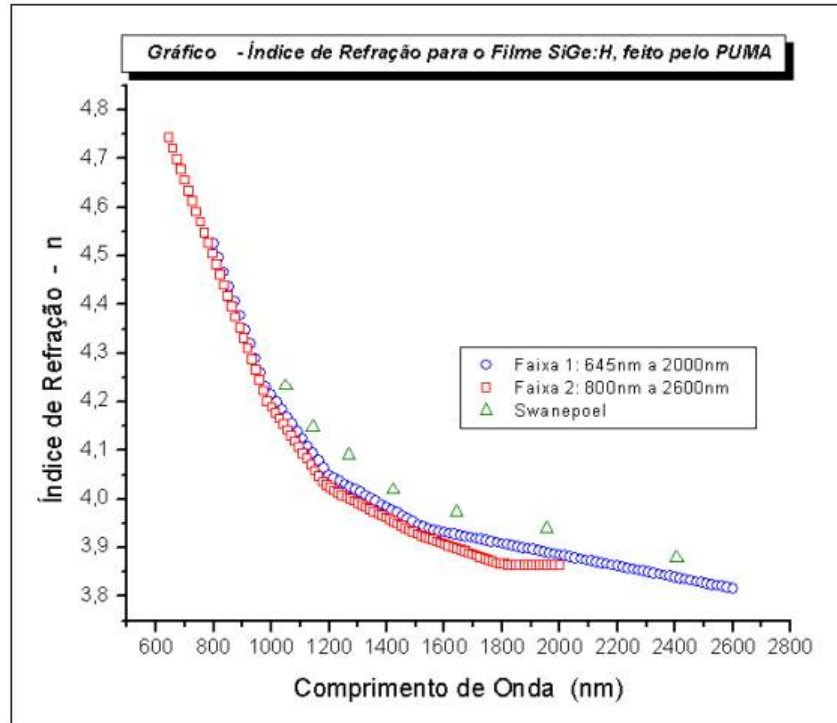


Figura 5: Gráfico do Índice de Refração para o Filme SiGe:H, em ambas as faixas.

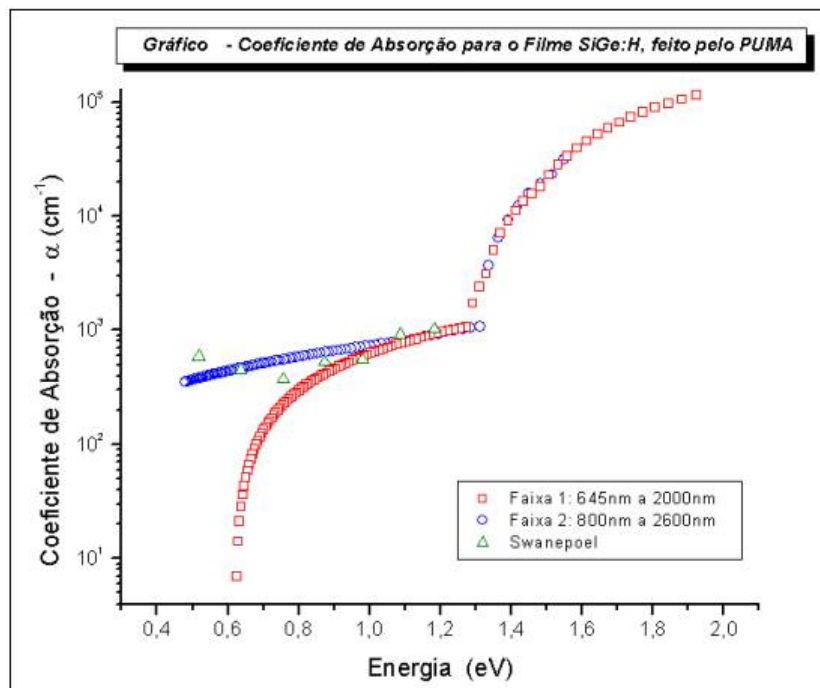


Figura 6: Gráfico do Coeficiente de Absorção para o Filme SiGe:H, em ambas as faixas.

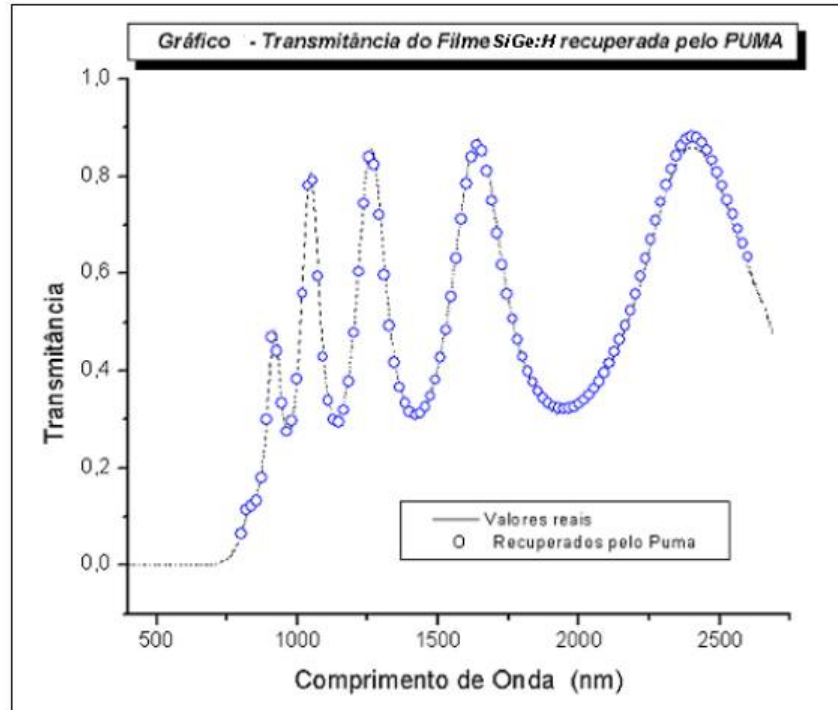


Figura 7: Transmitância recuperada pelo PUMA para o Filme SiGe:H.

Com esse método podemos verificar se estamos no caminho certo. Podemos comparar os resultados apresentados com um estudo das referências [8-9], que traz dados das propriedades ópticas do germânio amorfo, realizadas em décadas anteriores e por outras técnicas (deposição e recuperação). Fazendo esta comparação, vemos que o PUMA recuperou valores bem coerentes com os dados em [8-9], mostrando que esse software é uma ferramenta apropriada para fazer recuperação de propriedades ópticas de amostras mais gerais que as descritas pelo método de Swanepoel.

## Discussões

Este relatório traz os resultados obtidos com o Método PUMA [3-7] em dois tipos de filmes. Os resultados obtidos com o filme de silício-germânio amorfo hidrogenado (a-SiGe:H) nos mostram valores muito bons para a espessura e constantes ópticas em comparação ao Método de Swanepoel [2]. Isto se deve ao fato deste filme apresentar franjas de interferência em regiões espectrais de baixa ou nula absorção.

Os resultados obtidos com o PUMA para o filme a-Ge são bem coerentes, principalmente se levarmos em consideração os dados citados nas referências [8-9]. Assim, verificamos a aplicabilidade do PUMA na resolução do problema geral dos dois filmes apresentados nesse relatório, mostrando resultados plausíveis com a realidade física do comportamento das constantes ópticas. No gráfico da figura 6 notamos que o software apresenta problemas em regiões de baixa energia, pois as faixas se afastam cada vez mais conforme a energia decresce, e sabemos que nesta faixa de espectro temos que obter o coeficiente de absorção por Espectroscopia de Deflexão Fototérmica PDS.

Com isso mostramos o engano cometido nas aulas de F 640, pois nestas sempre se fazem filmes sem hidrogênio e/ou nitrogênio. E mesmo assim estão aplicando o método descrito em [2] para tais filmes, fazendo com os alunos obtenham resultados não muito acordes com a realidade, pois o Método de Swanepoel não funciona para tais filmes.

A solução do problema geral, método PUMA [3-7] nos permitiu obter valores muito bons para a espessura e propriedades ópticas, fazendo com que resolvêssemos um problema quase que indeterminado.

Este Projeto de Instrumentação serve como apoio acadêmico ao Laboratório de Vácuo e Criogenia, pois com a ferramenta PUMA, mostramos as diferenças encontradas entre os métodos tradicionais e método computacional.

## Comentários do Orientador

Este projeto desenvolveu-se de acordo às previsões. Ele foi bem sucedido na medida que adiciona uma ferramenta ao estudo das propriedades ópticas de filmes finos semicondutores e dielétricos. Por outro lado, constitui motivo de satisfação o fato de se usar um software original desenvolvido na própria Unicamp. A sua utilização nos laboratórios de ensino ajudará à sua popularização dentro e fora da universidade. Finalmente, o Lucas fez um bom trabalho, tanto na compreensão do problema quanto na implementação deste projeto de instrumentação para o ensino.

## Referências

- [1] *Optical properties of dielectric and semiconductor thin films*, I. Chambouleyron and J. M. Martínez, in Vol. **3**, Ch. 12, *Handbook of Thin Film Materials*, Ed. H. S. Nalwa (Academic Press, San Diego, USA, 2001), pp.593-622.
- [2] J. C. Manificier, J. Gassiot and J. P. Fillard, *J. Phys E.: Sci. Instruments* **9**, 1002 (1976); A. M. Goodman, *Appl. Optics* **17**, 2779 (1978); R. Swanepoel, *J. Phys E.: Sci. Instruments* **16**, 1214 (1983); *ibid.* **17**, 896 (1984).
- [3] I Chambouleyron, J. M. Martínez, A. C. Moretti and M. Mulato, *Applied Optics* **36**, 8238-8247 (1997).
- [4] E. G. Birgin, I. Chambouleyron and J. M. Martínez, *J. Computational Physics* **151**, (2) 862-880 (1999).
- [5] M. Mulato, I. Chambouleyron, E. G. Birgin and J. M. Martínez, *Appl. Phys. Lett.* **77** (14) 2133-2135 (2000).
- [6] I. Chambouleyron, S. Ventura, E. G. Birgin and J. M. Martínez, *J. Appl. Phys.* **92**, 3093-3102 (2002).
- [7] E. G. Birgin, I. Chambouleyron and J. M. Martínez, *J. Comp. Appl. Math.* **152**, 35-50 (2003).
- [8] *Electronic processes in non-crystalline materials*, N. Mott and E. A. Davis, Oxford 1977.
- [9] *Amorphous silicon and related materials*, Ed. H. Fritzsche, World Scientific, 1989.