

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BARCELONA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
GRUPO DE FÍSICA DE MATERIALES I**

**ESTUDIO MORFOLÓGICO Y ESTRUCTURAL DEL
CRECIMIENTO EPITAXIAL DE CAPAS DE Si Y $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$**

**TESIS DOCTORAL
ZAKIA EL FELK**

ÍNDICE
Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

| | |
|--|----|
| SUMARIO..... | 6 |
| 1.1.INTRODUCCIÓN..... | 8 |
| 1.2.CAPAS FINAS, SUBSTRATOS Y EPITAXIA..... | 8 |
| 1.2.1.CAPAS FINAS..... | 8 |
| 1.2.2.EPITAXIA Y SUBSTRATOS..... | 9 |
| 1.3.CAPAS DE SI Y $Si_{1-y}C_y$ | 10 |
| 1.3.1.Estado cristalino y amorfo de Si. | 10 |
| 1.3.2.Aleaciones $Si_{1-y}C_y$ | 11 |
| 1.4.TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN..... | 13 |
| 1.4.1.Depósito Químico del Vapor (<i>CVD</i>)..... | 13 |
| 1.4.2.Crecimiento Epitaxial en Fase sólida (<i>SPE</i>)..... | 15 |
| 1.5.ESQUEMA DE LA MEMORIA..... | 17 |
| REFERENCIAS..... | 18 |

Capítulo 2: OBTENCIÓN DE CAPAS DE Si y $Si_{1-y}C_y$ POR DEPÓSITO QUÍMICO DEL VAPOR A BAJA PRESIÓN (*LPCVD*) Y CRECIMIENTO EPITAXIAL EN FASE SÓLIDA (*SPE*).

| | |
|---|----|
| SUMARIO..... | 21 |
| 2.1.DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR | 22 |
| 2.1.1 Líneas de gases, precursores y portadores..... | 22 |
| 2.1.2.Control y medida de la temperatura..... | 23 |
| 2.2.PROCESOS TÍPICOS PARA LA OBTENCIÓN DE LAS CAPAS..... | 24 |
| 2.2.1.Limpieza del sustrato..... | 24 |
| 2.2.2 Mantenimiento de la atmósfera del reactor..... | 25 |
| 2.2.3 Tratamiento con H_2 | 26 |
| 2.3.IMPLANTADOR IÓNICO..... | 26 |

| | |
|--|----|
| 2.3.1. Implantación iónica..... | 27 |
| 2.3.1.1 Interacciones entre iones y blanco..... | 27 |
| 2.3.1.2. Recorrido de los iones dentro del sólido..... | 28 |
| 2.3.1.3. Poder de frenado nuclear..... | 29 |
| 2.3.1.4. Poder de frenado electrónico..... | 29 |
| 2.3.2. Ventajas e inconvenientes de la implantación iónica..... | 31 |
| 2.3.2.1. Ventajas de la implantación iónica | 31 |
| 2.3.2.2. Inconvenientes de la implantación iónica..... | 31 |
| 2.3.2.3. Fenómeno de canalización..... | 32 |
| 2.3.2.4 Defectos..... | 32 |
| 2.4. HORNOS DE RECOCIDO..... | 32 |
| 2.4.1. Hornos de recocido rápido (RTA)..... | 33 |
| 2.4.2 Hornos convencionales (FA)..... | 33 |
| 2.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS..... | 34 |
| 2.5.1. Técnicas de microscopía | 34 |
| 2.5.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)..... | 34 |
| 2.5.1.2. Microscopía electrónica de transmisión.(TEM)..... | 35 |
| 2.5.1.3. Preparación de las muestras para las observaciones por TEM..... | 36 |
| 2.5.1.4. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)..... | 36 |
| 2.5.2. Difracción de rayos-X (XRD)..... | 38 |
| 2.5.2.1. Barridos - 2 | 38 |
| 2.5.2.2. Figuras de polos..... | 39 |
| 2.5.2.3. Curvas <i>rocking</i> | 40 |
| 2.5.2.4. Determinación del parámetro a_L | 42 |
| 2.6. ELLIPSÓMETRO..... | 45 |
| 2.7. ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS..... | 46 |
| REFERENCIAS..... | 47 |

Capítulo 3: CRECIMIENTO EPITAXIAL DE Si SOBRE SUBSTRATO DE Si (001).

| | |
|--|----|
| SUMARIO..... | 48 |
| 3.1. OBTENCIÓN DEL SILICIO POR DEPÓSITO QUÍMICO DEL VAPOR..... | 50 |

| | |
|--|----|
| 3.1.1. Condiciones de deposición de las capas..... | 50 |
| 3.1.2. Cinética de crecimiento..... | 52 |
| 3.1.3. Caracterización de las muestras crecidas a $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 55 |
| 3.1.3.1. Figuras de polo | 55 |
| 3.1.3.2. Curvas Rocking..... | 65 |
| 3.1.3.3. Estudio morfológico por SEM y por XTEM..... | 66 |
| 3.1.4. Caracterización de capas crecidas a temperaturas $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 70 |
| 3.1.4.1. Figuras de polo..... | 70 |
| 3.1.4.2. Curvas <i>rocking</i> | 73 |
| 3.1.4.3. Caracterización morfológica por SEM y XTEM | 75 |
| 3.1.5. Discusión y conclusiones..... | 76 |
| 3.2. OBTENCIÓN DEL SILICIO MEDIANTE CRECIMIENTO EPITAXIAL EN FASE SÓLIDA (SPE)..... | 78 |
| 3.2.1. Condiciones de formación del material..... | 78 |
| 3.2.2. Recristalización de la capa amorfa y crecimiento epitaxial en fase sólida mediante tratamientos térmicos..... | 79 |
| 3.2.3. Epitaxia en fase sólida del silicio mediante FA..... | 79 |
| 3.2.3.1. Curvas <i>rocking</i> | 79 |
| 3.2.4. Epitaxia en fase sólida del silicio mediante RTA..... | 81 |
| 3.2.4.1. Curvas <i>rocking</i> | 81 |
| 3.2.4.2. Caracterización morfológica por TEM..... | 83 |
| 3.5. Discusión y conclusiones..... | 86 |
| REFERENCIAS..... | 90 |

Capítulo 4: CRECIMIENTO EPITAXIAL DE LAS CAPAS DE $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ MEDIANTE CVD Y SPE.

| | |
|---|----|
| SUMARIO..... | 92 |
| 4.1. CRECIMIENTO EPITAXIAL EN FASE SÓLIDA DE $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ | 94 |
| 4.1.1. Elaboración del material..... | 94 |
| 4.1.2. Crecimiento epitaxial en fase sólida de las aleaciones $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ en hornos convencionales(FA)..... | 98 |
| 4.1.3. Análisis estructural de las capas por XRD..... | 98 |

| | |
|--|-----|
| 4.1.3.1. Barridos ω -2 | 98 |
| 4.1.3.2. Curvas <i>Rocking</i> | 99 |
| 4.1.3.3. Parámetros de red..... | 105 |
| 4.1.4. Crecimiento epitaxial en fase sólida de las aleaciones $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ en hornos de recocido rápido (RTA)..... | 108 |
| 4.1.4.1. Barridos ω -2 | 108 |
| 4.1.4.2. Curvas <i>rocking</i> | 109 |
| 4.1.4.3. Determinación del parámetro de red..... | 111 |
| 4.1.5. Perfiles SIMS y mapas del espacio recíproco de las aleaciones de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ obtenidas mediante FA y RTA..... | 113 |
| 4.1.5.1. Mapas del espacio recíproco..... | 113 |
| 4.1.5.2. Perfiles SIMS..... | 117 |
| 4.1.6. Caracterización morfológica por TEM de las aleaciones $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ | 118 |
| 4.1.7. Caracterización estructural por XRD de la muestra A después de tratamiento térmico..... | 126 |
| 4.1.7.1. Determinación del parámetro de red..... | 129 |
| 4.2. CRECIMIENTO EPITAXIAL DE $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ MEDIANTE CVD..... | 130 |
| 4.2.1. Obtención de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ por CVD..... | 130 |
| 4.2.2. Caracterización estructural por XRD..... | 131 |
| 4.2.2.1. Barrido ω -2 | 131 |
| 4.2.2.2. Curvas <i>rocking</i> | 132 |
| 4.2.2.3. Determinación del parámetro de red de las aleaciones..... | 134 |
| 4.2.3. Perfiles SIMS..... | 137 |
| 4.2.4. Caracterización estructural por SEM y AFM..... | 138 |
| 4.2.4.1. Caracterización por SEM..... | 138 |
| 4.2.4.2. Caracterización por AFM..... | 139 |
| 4.2.5. Discusión de los resultados..... | 141 |
| REFERENCIAS..... | 148 |

Capítulo 5: SIMULACIÓN DE CURVAS ROCKING UTILIZANDO TEORÍA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DINÁMICA

| | |
|--|-----|
| SUMARIO..... | 150 |
| 5.1.INTRODUCCIÓN: TEORÍA DINÁMICA DE RAYOS X..... | 152 |
| 5.2.MINIMIZACIÓN MULTIDIMENSIONAL USANDO RUTINAS TIPO SIMPLEX..... | 156 |
| 5.3.DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓN..... | 158 |
| 5.4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 159 |
| 5.4.1.Muestras implantadas con Silicio..... | 159 |
| 5.4.2.Muestras Implantadas con Carbón..... | 163 |
| 5.4.Conclusiones..... | 168 |
| REFERENCIAS..... | 169 |

CONCLUSIONES GENERALES.

| | |
|-----------------------------|-----|
| Conclusiones generales..... | 170 |
|-----------------------------|-----|

Sumario

| | |
|--|----|
| SUMARIO..... | 6 |
| 1.1.INTRODUCCIÓN..... | 8 |
| 1.2.CAPAS FINAS, SUBSTRATOS Y EPITAXIA..... | 8 |
| 1.2.1.CAPAS FINAS..... | 8 |
| 1.2.2.EPITAXIA Y SUBSTRATOS..... | 9 |
| 1.3.CAPAS DE SI Y Si _{1-y} C _y | 10 |
| 1.3.1.Estado cristalino y amorfo de Si..... | 10 |
| 1.3.2.Aleaciones Si _{1-y} C _y | 11 |
| 1.4.TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN..... | 13 |
| 1.4.1.Depósito Químico del Vapor (CVD)..... | 13 |
| 1.4.2.Crecimiento Epitaxial en Fase sólida (SPE)..... | 15 |
| 1.5.ESQUEMA DE LA MEMORIA..... | 17 |
| REFERENCIAS..... | 18 |

1.1. Introducción

El objetivo principal de este trabajo consiste en el estudio del crecimiento epitaxial de capas de silicio sobre sustrato de Si (001) y capas pseudomórficas de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ con una concentración apreciable de carbono sustitucional. Para formar las capas se han utilizado dos técnicas de preparación: Depósito Químico del Vapor (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) y/o Crecimiento Epitaxial en Fase Sólida (*Solid Phase Epitaxy, SPE*). El crecimiento epitaxial del silicio sobre sustrato de Si ha sido investigado durante mucho tiempo con el fin de fabricar dispositivos a base de silicio. Se le ha dado mucha atención debido a su aplicación en la fabricación de dispositivos como: circuitos integrados [1], transistores bipolares [2], transistores MOS [3], etc... Para el éxito del proceso de epitaxia el estado de la superficie del sustrato es clave, y por lo tanto eliminar los contaminantes (óxido nativo, carbono,...) de la superficie requiere una limpieza adecuada. También, el uso de bajas temperaturas beneficia la reducción en la incorporación y difusión de impurezas durante el crecimiento. Generalmente, el depósito químico del vapor en alto vacío (*UHVCVD*) o la epitaxia de haz molecular [4,5] son las dos técnicas más idóneas para el crecimiento a bajas temperaturas, debido a la elevada pureza de la atmósfera y el alto grado de control sobre la calidad de las capas. Sin embargo, estas técnicas son muy costosas, motivo por el cual se siguen investigando técnicas alternativas de capas epitaxiales de buena calidad. Entre ellas Depósito Químico del Vapor a baja Presión (*LPCVD*) [6] o el Depósito Químico del Vapor por plasma (*PECVD*) [7] y el crecimiento epitaxial en Fase Sólida.

La obtención de capas pseudomórficas de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ requiere alear un elemento del grupo IV (carbono) con silicio. La dificultad mayor reside en incorporar concentraciones elevadas de carbono en sitios sustitucionales. En efecto, la solubilidad del carbono en silicio es inferior a $2 \times 10^{-3}\%$ at [8]. Ello supone que hay que obtener aleaciones metastables, ya que para una buena aplicabilidad del material es importante que todo el carbono ocupe sitios sustitucionales en la red. En los últimos años se han crecido capas de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ a bajas temperaturas con contenidos de carbono sustitucional superiores al 1% at. utilizando diferentes técnicas de preparación [9,10]. Una vía de formación de las aleaciones metastables de $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ y $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ de particular interés es la implantación iónica y el posterior crecimiento epitaxial en fase sólida (SPE).

1.2. Capas finas, sustratos y epitaxia

1.2.1. Capas finas

Se entiende por capa el recubrimiento laminar, de grosor uniforme, de una superficie que constituye el soporte material, llamado sustrato. Las técnicas de obtención de capas delgadas son muy versátiles, ya que permiten la obtención del material en forma monocristalina, policristalina o amorfa- estequiométrica o no- sobre una gran variedad de sustratos, a partir de técnicas experimentales muy diversas. Las capas se pueden clasificar según el grosor como:

- capa ultra fina: capas con un espesor del orden de unos Å.
- capa muy fina: capas con un espesor del orden de unos nm.
- Capa fina: espesor inferior a $5\mu\text{m}$.
- Capa gruesa: Espesor superior a $5\mu\text{m}$.

En el proceso de deposición, una capa pasa por diferentes etapas como son la nucleación, la coalescencia de los núcleos y el crecimiento propiamente dicho de la capa. El papel del sustrato no suele ser el de un simple soporte material, ya que, algunas de sus propiedades influyen en la capa desde los primeros momentos del crecimiento y se propaga aunque reduciéndose a medida que aumenta el espesor de la capa, de manera que a partir de un cierto grosor las propiedades de ésta se encuentran fuera de la influencia del sustrato. La influencia del sustrato suele ser el origen de la aparición de tensiones en la intercara y si el sustrato es monocristalino, su orientación se transmite a la capa si las condiciones del crecimiento lo permiten, especialmente la movilidad atómica superficial, y la diferencia de parámetros de red entre capa y sustrato.

1.2.2. Epitaxia y sustratos

La palabra epitaxia proviene del griego epi, que quiere decir sobre o encima, y taxis, que quiere decir orden u ordenación. La traducción describe muy bien el proceso de crecimiento de átomos ordenados sobre el sustrato. Con más rigor, se llama epitaxia al fenómeno de crecimiento orientado de una especie cristalina en la superficie de un cristal a partir de la deposición de átomos del material deseado sobre el sustrato. El propósito de la epitaxia es crear capas finas de alta calidad. Se habla de homoepitaxia cuando la capa depositada es del mismo material que el sustrato, y se habla de heteroepitaxia cuando el sustrato y la capa son de materiales diferentes. En el caso de heteroepitaxia, las redes del sustrato y de la capa no son generalmente coherentes.

Para aplicaciones electrónicas los sustratos más utilizados son de silicio. Aunque en algunos casos se ha utilizado SiO_2 como sustrato. Las obleas de Si comerciales son de superficie extensa, alta pureza y calidad cristalina y precio asequible.

1.3. Capas de Si y Si_{1-y}C_y.

El progreso realizado en la síntesis del silicio, ha permitido estudiar con profundidad sus diferentes fases cristalográficas (amorfo, policristalino y monocristalino). De hecho la tecnología del silicio ha sido la más desarrollada y abarca todos los campos. El Si es conocido desde hace muchos años, tanto por sus buenas propiedades mecánicas como por sus prestaciones electrónicas debido a su carácter semiconductor. El silicio tiene muchas características ($T_{\text{fusión}} = 1415 \text{ } ^\circ\text{C}$, Conductividad térmica $1.5 \text{ W/cm } ^\circ\text{C}$, Coef. Expansión térmica $2.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, Modulo de Young 190 Gpa , Anchura de la banda prohibida 1.11 eV , buena estabilidad física,...) que hacen de él un material de mucho interés en numerosas aplicaciones microelectrónicas. Los dopantes del silicio más utilizados son: N, P como donantes (tipo n) o Al, B o Ga como aceptadores (tipo p) [11]. A causa del bajo coeficiente de difusión de estos dopantes, la manera más práctica de realizar el dopaje es por implantación iónica, pero después hacen falta recocidos a temperaturas altas para activar eléctricamente los dopantes y recuperar la red del daño causado por la implantación.

1.3.1. Estado cristalino y amorfo de Si.

El silicio cristalino tiene una estructura diamante; un átomo está enlazado a cuatro vecinos próximos formando un tetraedro regular con enlaces covalentes. En una proyección en dos dimensiones esta estructura se puede representar con la asociación de coronas regulares formadas por seis átomos. La proyección de la estructura cristalina del silicio según los planos (110) esta representada en la figura 1.1.a.

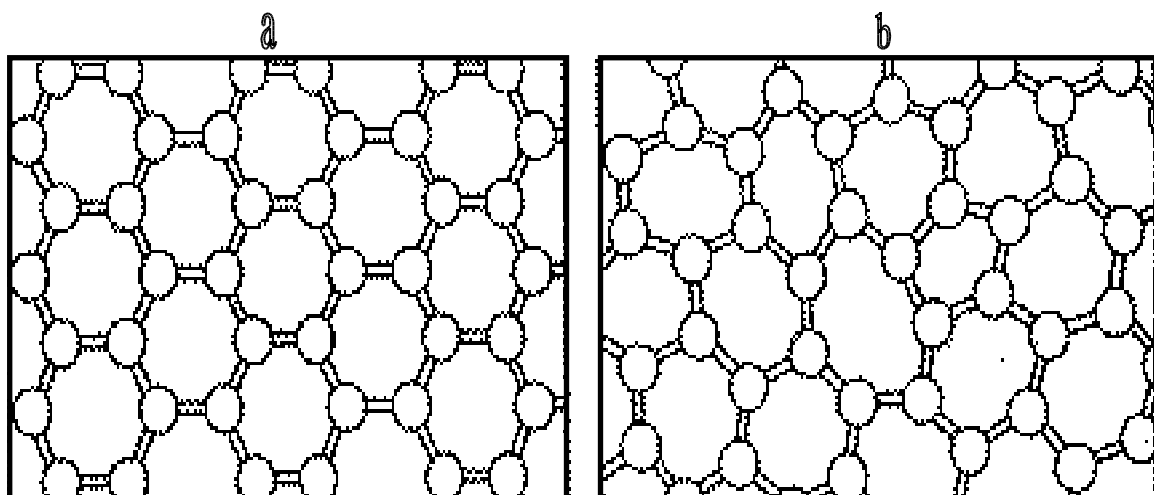


Figura 1.1: Representación esquemática de la estructura del silicio. (a) Si cristalino. (b) Si amorfo.

El silicio amorfo guarda el orden de los primeros próximos vecinos (orden a corto enlace), es decir que los enlaces tetraédricos se conservan pero con ligeras fluctuaciones sobre los ángulos y las longitudes de enlaces (máximo 10%), sin embargo, el orden a largo alcance no se conserva, lo que significa que la estructura ya no es periódica. El modelo propuesto para el silicio amorfo puede ser representado en una proyección en dos dimensiones como una mezcla de coronas formadas por 5, 6, 7 o 8 átomos ligados con enlaces tetraédricos distorsionados (figura 1.1.b)

1.3.2. Aleaciones $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$

Alear elementos del grupo IV con silicio y realizar heteroepitaxia sobre substrato de Si puede extender considerablemente el rango de aplicaciones de las heteroestructuras basadas en silicio. Las aleaciones de silicio germanio han sido extensivamente estudiadas [12,13]. El interés se ha extendido también al Sn [14] y muy recientemente al carbono. El Ge y Si son miscibles para cualquier composición y las aleaciones se pueden obtener en volumen o en forma de capa fina a partir de crecimiento epitaxial. Como el Ge tiene un parámetro de red mayor que el silicio en un 4% [15], la epitaxia de SiGe sobre substratos de Si o Ge lleva a la formación de un material tensionado, lo que limita el espesor de la capa epitaxial, con el fin de evitar la formación de dislocaciones de desajuste de red “misfit dislocations” [16]. Además, la aplicación de estos materiales en el desarrollo de nuevos dispositivos requiere el uso de capas finas con fracciones relativamente bajas. En principio, una capa que crece epitaxialmente sobre un substrato con un parámetro de red diferente se deposita pseudomorficamente, es decir que el depósito se deforma elásticamente para tener el mismo espaciado interatómico que el substrato, a un grosor crítico, la tensión generada se relaja al menos parcialmente con la aparición de las ya mencionadas dislocaciones.

La figura 1.2 [17], expone, el límite experimentalmente determinado de las capas epitaxiales de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ en función de la fracción del germanio y el espesor d de la capa. La gráfica muestra, la línea que separa dos regiones: una donde las aleaciones de silicio germanio crecen tensionadas, pero libres de defectos y otra en que se relajan con formación de dislocaciones. En la epitaxia relajada, las dislocaciones separan zonas del cristal que tienen el parámetro de red que correspondería a la capa relajada, sin tensiones, mientras en la epitaxia deformada la red tiene un parámetro de acuerdo con la tensión que está experimentando. Las dislocaciones, desde el punto de vista electrónico, son indeseables porque reducen el transporte a través de la intercara. En este sentido es favorable obtener una epitaxia deformada o pseudomorfica, es decir, con una relación 1:1 entre las filas de átomos del substrato y la capa. Por ello, una solución aparentemente idónea al problema de los defectos de las capas relajadas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ es introducir un estrés de tensión biaxial en el silicio mediante carbono.

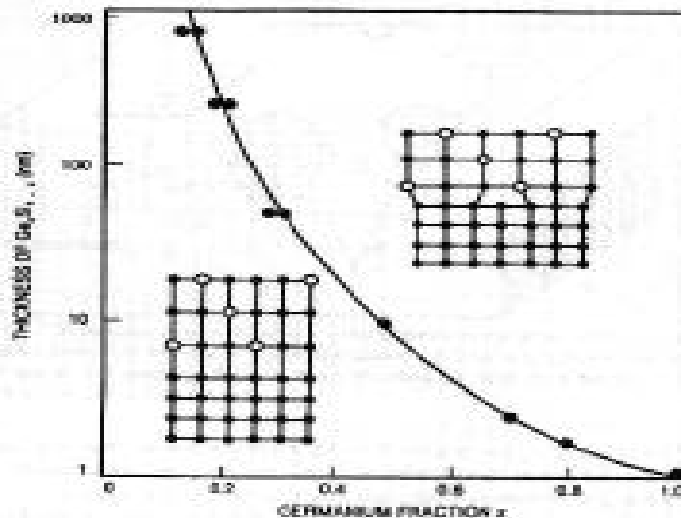


Figura 1.2 El límite experimentalmente determinado de las capas tensionadas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. El desajuste de red (m) es proporcional a la fracción del germanio.

La incorporación de carbono en estas aleaciones introduce nuevas posibilidades de compensar el estrés en estas heteroestructuras. El tamaño atómico del carbono es 52% más pequeño que el silicio, y por lo tanto introducir carbono en las capas epitaxiales de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ compensa el estrés de compresión del germanio [9], y contribuye a la reducción de los defectos, permitiendo el uso de altos contenidos de germanio y/o la obtención de capas gruesas que pueden ser recomendables para otras aplicaciones, como por ejemplo en óptica.

La introducción de carbón en el Silicio ha constituido el objetivo de varios trabajos con numerosas aplicaciones, tales como:

- i) “etch stops”: puntos de detención para la formación de estructuras aislantes “Silicon –On-Insulator”[18],
- ii) reducción de la difusión de dopantes transitoria que se produce durante la recristalización en fase sólida [19]
- iii) la reducción de daño secundario y de los defectos de fin de recorrido “end-off-range” producidos por el proceso de implantación iónica [20,21].

Numerosos grupos han investigado la cantidad máxima de carbono que se puede incorporar en las aleaciones, sobre todo, la fracción de carbono sustitucional en la red. Rim *et al.* han observado que las curvas características de C-V (*Capacitance – Voltage*) de los transistores de efecto de campo *MOS* basados en aleaciones $\text{Si}/\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ se degradan de una manera significativa para concentraciones de carbono superior al 1% at, donde se estima que una parte del C está en sitios no- sustitucionales [22]. Osten *et al.* [23,24] han mostrado que durante el crecimiento de las capas de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ mediante epitaxia de haz molecular, la cinética de incorporación de carbono depende

significativamente de la concentración de éste. El carbono sustitucional se ve influenciado por las condiciones de crecimiento (temperatura de deposición y la velocidad de crecimiento). Estos autores observan que la reducción de la temperatura de deposición y el aumento de la velocidad de crecimiento influye en el aumento de la fracción de carbono sustitucional, y que el uso de bajas concentraciones de carbono puede incorporarse predominantemente en sitios sustitucionales, mientras el aumento del flujo de carbono conlleva un aumento en el número de defectos intersticiales.

1.4. Técnicas de deposición

1.4.1. Depósito Químico del Vapor (CVD).

La deposición química en fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*) consiste en el depósito de un material sobre un sustrato a partir de las reacciones químicas homogéneas que tienen lugar en la fase gaseosa o de las reacciones heterogéneas en la interfase gas - sólido. Las reacciones homogéneas forman agregados en forma de polvos y resultan en capas poco adheridas y porosas. En cambio, si las reacciones son heterogéneas, estas tienen lugar selectivamente sobre la superficie del sustrato cuando ésta alcanza una temperatura mínima y los productos de la reacción se condensan y forman el recubrimiento o capa.

Los gases que se utilizan en procesos de CVD se clasifican, según su papel, en precursores y portadores. Los gases precursores contienen en su molécula los elementos que han de incorporarse a la capa. Los gases portadores, habitualmente Ar o H₂, tienen la doble misión de permitir el control efectivo del proceso y de facilitar el transporte del gas o mezcla de gases precursores hasta el sustrato. En el caso de utilizar precursores separados como fuente de Si y C, el silano SiH₄ es la fuente típica de Si. Como fuentes de C se utilizan diversos tipos de hidrocarburos: propano o C₃H₈, etileno o C₂H₄ y metilsilano o SiCH₃ [25]. En el presente trabajo se ha utilizado como fuente de C el tetrametilsilano Si(CH₃)₄. Se trata de un compuesto organometálico es decir, que la molécula tiene radicales metil enlazados directamente con un átomo de Si.

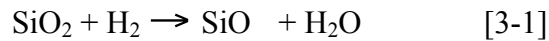
Los parámetros principales que caracterizan un proceso de CVD son la temperatura del sustrato, la naturaleza y flujos de gases (portadores y precursores) y la presión a la que se mantiene el reactor durante el proceso de deposición. También son importantes los parámetros geométricos referentes tanto a la forma del reactor: cilíndrico, esférico, semiesférico,....., o su disposición: vertical o horizontal; así como la forma del sustrato, etc.

Hay múltiples clasificaciones de las técnicas de CVD:

- Según la presión del reactor: ultra alto vacío o UHV-CVD, baja presión o LPCVD o a presión atmosférica APCVD.

- Según si las paredes del reactor se mantienen frías o calientes durante el proceso. Éste es un factor que depende directamente del modo utilizado para subir la temperatura del sustrato. Las paredes del reactor se calientan inevitablemente cuando hay que introducirlo en un horno para subir la temperatura del sustrato por radiación térmica. El reactor mantiene las paredes frías si la fuente de calor sólo calienta el sustrato. Los modos más frecuentes son: por inducción de radiofrecuencia, es decir, acoplado un campo de radiofrecuencia a un susceptor de grafito encima del cual descansa el sustrato. El campo se puede generar mediante una bobina situada en el exterior del reactor. Otro método de calentar sólo el sustrato es por calentamiento directo, con un calentador eléctrico en contacto con el sustrato, o si el sustrato es metálico, por efecto Joule haciendo circular una corriente eléctrica a través del sustrato. En el caso de paredes frías, se crea un gradiente de temperaturas importante en el interior del reactor. Para mantenerlo constante y controlado, es importante incluir un sistema de refrigeración que mantenga la temperatura de las paredes externas constante. La refrigeración puede ser con un flujo de aire o bien con la circulación de agua, que permite controlar mejor la temperatura de las paredes. En este caso, el reactor ha de tener una pared doble por donde pueda circular el agua.
- Según la forma de activación de las reacciones químicas (son los métodos descritos en el apartado anterior), por plasma (PECVD), con un láser (LCVD),....

La limpieza del sustrato es necesaria previamente a la deposición de la capa. El tratamiento con H_2 es óptimo si es efectivo en la eliminación de SiO_2 nativo sobre el sustrato de Si y no excesivamente agresivo con la superficie del silicio. En el caso de la Epitaxia de Haz Molecular, la limpieza del sustrato se realiza mediante un tratamiento químico en húmedo seguido de un recocido en alto vacío a $900^\circ C$ [26]. Grundner y Schulz [27] han mostrado que el uso de HF deja la superficie pasivada con hidrógeno con enlaces predominantes de SiH_2 en Si (001). Iyer *et al.* [28] en experiencias similares han mostrado que al exponer el silicio al vapor de HF, la superficie presenta terminaciones en hidrógeno. Dicha superficie es inerte durante algunos minutos en el aire y varios días en alto vacío a temperatura ambiente. A temperaturas superiores a los $400^\circ C$ la superficie pierde esta pasivación y se vuelve altamente reactiva, y por lo tanto, utilizando temperaturas de deposición inferiores a la temperatura de desadsorción de hidrógeno o bien a partir de la deposición de capas amorfas de Si a $T=250^\circ C$ y posterior recristalización en fase sólida a $T= 550^\circ C$, se consigue la obtención de un material de buena calidad. Por otro lado, el proceso tradicional de limpieza *in situ* de la superficie de la oblea en CVD, debido a la ausencia de un vacío suficiente, induce el uso de un flujo elevado de hidrógeno a temperaturas superiores a $1000^\circ C$. Durante el proceso de ataque con H_2 (*etching*), el óxido nativo se elimina según la reacción de reducción



En este sentido, un tratamiento con H_2 muy agresivo hace que aparezcan unas cavidades en forma de pirámide invertida que se denominan cavidades de ataque. La formación de cavidades en Si es indeseable porque deteriora la superficie y también porque es fuente de degradación de la cristalinidad de la capa, ya que origina zonas desorientadas. El tratamiento con hidrógeno a una presión elevada es positivo a la hora de reducir la formación de cavidades en el silicio por evaporación atómica del Si, de manera que en reactores *CVD* a presión atmosférica (*APCVD*) la densidad de cavidades en el silicio puede ser bastante inferior que si se trabaja en *LPCVD* [29]. Otros autores [30] reportan métodos de limpieza a bajas temperaturas de 850°C utilizando un flujo de H_2 elevado $v_{\text{H}_2} = 4 \text{ l/min}$ y alto nivel de vacío $P_{\text{H}_2} = 1300 \text{ Pa}$.

Se ha mostrado que el crecimiento del silicio mediante *LPCVD*, a partir de la pirólisis [31] de silano usando como sustrato Si, SiO_2 o vidrio, puede llevar a un crecimiento columnar con textura [100] a temperaturas por debajo de 630°C y presión inferior a 10 mTorr. El eje (001) de los granos columnares es paralelo a la normal de la superficie. Se considera así que bajo tales condiciones se podría llegar a un crecimiento epitaxial usando un sustrato en la orientación deseada [32]. Meng *et al.* [33] han mostrado que la cristalinidad de las capas de Si obtenidas mediante *CVD* utilizando silano depende mucho de los procesos de adsorción, difusión superficial y desadsorción del hidrógeno. También, utilizando diclorosilano como gas precursor, se han crecido capas epitaxiales de Si en reactores *CVD* a paredes calientes y a temperaturas de 800°C [34,35].

1.4.2. Crecimiento Epitaxial en Fase sólida (*SPE*).

El crecimiento epitaxial en fase sólida es una de las técnicas de crecimiento cristalino que permite la obtención de capas de buena calidad. El crecimiento ocurre cuando hay una capa amorfa metaestable en contacto con una capa monocristalina. Esta última actúa de molde para que el amorfo cristalice epitaxialmente en estado sólido, debido a la reordenación de los átomos en la intercara entre las dos fases. La formación de la capa amorfa puede realizarse por depósito directo o por bombardeo iónico de una zona inicialmente cristalina.

El orden regular de los átomos en el lado cristalino de la intercara gobierna la adición capa por capa de los átomos del material inicialmente desordenado hacia un material cristalino ordenado. La transición amorfo/cristal ocurre en fase sólida y puede ser inducida por calentamiento o por bombardeo iónico.

Los primeros resultados sobre *SPE* en a-Si implantado fueron publicados por Mayer *et al.* en 1968 [36]. Más tarde, en una serie de trabajos sobre el comportamiento de *SPE* en a-Si [37-40], el grupo de Caltech proveyó una base fuerte para la investigación que se

ha emprendido desde la comunidad de la ciencia de los materiales para desarrollar la comprensión de transformaciones de la fase sólida en materiales amorfos. Esfuerzos experimentales extensivos se han llevado a cabo para la total caracterización del aspecto intrínseco de la cristalización, el efecto de las impurezas en el proceso de SPE, la competición entre SPE y otros procesos de fase sólida y el efecto de factores externos como presión y estrés.

La recrystalización en fase sólida del silicio amorfizado ocurre a temperaturas próximas a los 550°C, con el fin de recuperar la configuración tetraédrica perfecta del material cristalino. Se han realizado diversos trabajos [41,42] que ponen en evidencia la evolución de la velocidad de recrystalización según la ley de Arrhenius:

$$V_{\text{crecimiento}} = V_0 \exp(-E_a/KT)$$

V_0 depende de la orientación del cristal y contiene un parámetro que es proporcional a la distancia entre planos atómicos en el caso del silicio: la epitaxia más rápida tiene lugar con sustratos orientados (001) y es más lenta cuando el sustrato está orientado (111) [43]. Además, en los sustratos orientados (111), la recrystalización no restaura los planos de empaquetamiento {111} de la estructura diamante, pero genera defectos cristalinos como maclas.

Por otro lado, la velocidad de la epitaxia tiene una fuerte dependencia con el dopaje. Cuanto más dopado está el silicio, más aumenta la velocidad. Para Si (001) no dopado, el valor de la energía de activación E_a es del orden de 2.69 (\pm 0.09) eV/at y $V_0 = 1.6 \times 10^{17}$ nm/min. W.Park *et al.*, han demostrado que al dopar con boro a 10^{20} cm⁻³ y para recocidos a 475 °C, la velocidad de la epitaxia es 40 veces superior a la obtenida en el caso del silicio intrínseco [44]. Para dopajes superiores a 3×10^{20} cm⁻³, se observa una disminución de la velocidad, que se atribuye a una competición entre la epitaxia en fase sólida y la precipitación de la impureza en el silicio.

Strane *et al* [45] han obtenido capas epitaxiales de Si_{1-y}C_y totalmente tensionadas con un espesor de 100 nm y un contenido de carbono de 0.7 y 1.4% mediante la implantación de C en sustratos previamente amorfizados de Si. El carbono implantado se ha incorporado en sitios sustitucionales durante los recocidos a $T = 450^\circ\text{C}$ y 700°C . Después de un crecimiento a bajas temperaturas, las aleaciones de Si_{1-y}C_y fueron sometidas a tratamientos térmicos a 800°C sin interdifusión considerable y a 900°C sin precipitación de SiC [46]. A temperaturas suficientemente altas ($> 1000^\circ\text{C}$) se produce la precipitación de carbono a partir de la fase metastable [47]. Strane en trabajos posteriores [48] ha mostrado que el uso de contenidos muy elevados de carbono (superior al 2%) conduce a la formación de capas muy defectuosas con una baja incorporación de carbono sustitucional. La presencia de una densidad muy elevada de defectos impide la incorporación de carbono. Éste queda atrapado en las zonas

defectuosas. Tersoff [49], en un estudio de las energías de defectos de carbono en silicio, ha mostrado que la presencia de intersticiales de silicio acumulados durante el proceso de implantación de Si, puede desplazar el carbono de su posición substitucional formando por tanto los complejos SiC. La presencia de estos complejos en el material puede reducir el estrés asociado y limitar la cantidad de carbono substitucional en el sistema.

1.5. Esquema de la memoria.

En este capítulo, hemos hecho una presentación del material y de las técnicas de obtención, resaltando las de capa delgada, para situar este trabajo en el entorno de las otras investigaciones que se han llevado a cabo. En los capítulos siguientes, hemos dividido la memoria de la forma siguiente:

En el capítulo 2, se aborda la descripción del equipo experimental, del proceso de obtención de las capas finas de Si y $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ y de las técnicas de caracterización utilizadas

En el capítulo 3, se presentan los resultados obtenidos depositando silicio sobre Si (001). La primera parte del capítulo está dedicada al estudio de las muestras preparadas por depósito químico del vapor, y la optimización de las condiciones de temperatura de deposición y flujo de precursores para conseguir un crecimiento epitaxial de las capas depositadas. En la segunda parte se analizan las muestras preparadas por implantación iónica, es decir las muestras de silicio amorfizadas con Si y el posterior crecimiento epitaxial en fase sólida del silicio.

El capítulo 4 está centrado en el crecimiento epitaxial de las aleaciones de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ mediante la implantación iónica de carbono en capas de Si previamente amorfizadas. Se ha estudiado también, la obtención de las aleaciones $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ mediante CVD utilizando como fuente de carbono un precursor organometálico: tetrametilsilano. Una extensa caracterización morfológica y estructural proporciona una visión global y coherente sobre la formación de estas aleaciones, el estado de estrés y la cantidad de carbono substitucional en la red.

En el capítulo 5 se presentan y analizan los resultados de simulación de la curvas *rocking* de las capas pseudomorficas de Si y $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$, con el fin de aclarar los perfiles de tensiones existentes. Se trata de un estudio complementario de las muestras presentadas en los capítulos 3 y 4.

REFERENCIAS

- [1] D.K. Nayak., J. C. S. Woo., G. K. Yabiku., K. P. Wolliams., J. S. Park., K. L. Wang. IEEE Electron Device. Lett. 14 (1993): 520.
- [2] F. Sato., et al. IDEM Tech. Dig (1990): 607.
- [3] A. Hori., et al. IEEE Electron Device. Lett 14 (1993): 909.
- [4] A. Chin., B. C. Lin., W. J. Chen. Appl. Phys. Lett. 69(1996): 1697.
- [5] H. Hirayama., T. Tatsushi., A. Ogura., N. Aizaki. Appl. Phys. Lett. 51 (1987): 2213.
- [6] M. J. P. Duchemin., M. M. Bonnetand., M. F. Koelsch. ibid. 125 (1980): 637.
- [7] S. Suzuki., H. Takai., H. Okuda. T. Itoh. J. Appl. Phys. 19 (1980).
- [8] R. W. Olesinki., G. J. Abbaschain., Bull Alloy Phase Diagrams 5. (1984): 486.
- [9] K. Ebrel., S. S. Iyer., S. Zollner., J. C. Tsang., F. K. Legoues. Appl. Phys. Lett. 60 (1992). 3033-3035.
- [10] S. S. Iyer., K. Eberl., M. S. Goorsky., F. K. Legoues., J. C. Tsang., F. Cardone. Appl. Phys. Lett. 60 (1992): 356.
- [11] J. C. Noya., C. P. Herrero., R. Ramirez. Phys. Rev. B. 56 (nº 23) (1997): 15139.
- [12] S. C. Jain. "Germanium – Silicon Strained Layers an Hetrostructures" Boston (1994).
- [13] E. Kasper., F. Schaffer. "Strained Layer Superlattices Material Sciences and Technology" Edited by T. P. Pearsall. Semiconductores and Semi metals. 33 (1991): 223.
- [14] E. Kasper. Phys. Scr. T 35 (1990): 232.
- [15] H. J. Osten., D. Endish., E. Burgiel., B. Dietrich., G. G. Fischer., M. Kin., D. Krüger., P. Zaumseil. Semicond. Sci. Technol. 11 (1996): 1678- 1687.
- [16] D. C. Houghton., et al. J. Appl. Phys. 70 (1991): 2136.
- [17] M. Ohring. "The materials science of thin films". (1991): 316.
- [18] Q. Y. Tong., et al. Appl. Phys. Lett. 62 (1993): 970.
- [19] S. Nishikawa., A. Tanka., el al. Appl. Phys.lett. 60 (1992): 2270.
- [20] S. Nishikawa., et al. Appl. Phys.lett. 62 (1993): 303.
- [21] S. Lombardo., et al. Appl. Phys.lett. 62 (1993): 2335.
- [22] K. Rim., et al. Mat. Res. Soc. Symp, 342, p. E. A. Fitzgerald., J. L. Hoyt., J. C. Beau., K. Y. Cheng, editors. Mat. Res. Soc. Pittsburgh (1994).
- [23] H. J. Osten., J. Griesche., S. Scalese. Appl. Phys. Lett. 74 (6) (1999): 836.
- [24] H. J. Osten., G. Lippert., D. Knoll., R. Barth., B. Heinemann., H. Rücker., P. Schley. Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet (1997): 803.

- [25] J. L. Hoyt., T. O. Mitchell., K. Rim., D. Singh., J. F. Gibbons. *Electrochemical Soc. Proc.* 97 (1997): 1254.
- [26] E. Kasper., K. Wörner. *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985): 2481.
- [27] M. Grunder., K. Schulz. *AIP Conf. Proc.* 167 (1987): 189.
- [28] S. S. Layer., M. Arienzo., E. De Frésart. *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990): 893.
- [29] C. C. Tin., R. Hu., R. L. Costan., et al. *J. Cryst. Growth.* 148 (1995): 116.
- [30] A. Ishizaka., Y. Shirki. *Ibid.* 133 (1986): 666.
- [31] D Meakin., J. Stoemenos., P. Migliorato., N. A Econmou. *J. Appl. Phys.* 61 (1987): 5031.
- [32] T. Karakostas., D Meakin., J. Stoemenos., P. Migliorato., N. A Econmou. *Mater. Sci. Lett* (1988).
- [33] M. Tao., L. P. Hunt. *J. Electrochem. Soc.* 144 n° 6 (1997): 2221.
- [34] Y. C Shih., G. Zhang., C. Hu., W.G. Oldhan. *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995): 2040.
- [35] J. C. Lou., C. Galewski., W. G. Oldhan. *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991): 59.
- [36] J. W. Mayer., L. Eriksson., S. T. Picraux., J. A. Davies. *J. Phys.* 45 (1988): 663.
- [37] L. Cspregi., J. W. Mayer., T. W. Sigmon. *Phys. Lett.* 54 A (1975): 157.
- [38] L. Cspregi., J. W. Mayer., T. W. Sigmon. *Appl. Phys. Lett.* 29 (1976): 92.
- [39] L. Cspregi., E. F. Kennedy., T. J. Gallagher. J. W. Mayer., T. W. Sigmon. *J Phys.* 48 (1977): 4234.
- [40] L. Cspregi., E. F. Kennedy., J. W. Mayer., T. W. Sigmon. *J. Appl. Phys.* 49 (1978): 3906.
- [41] T. Berstein., I.W.Hall., R. Kalish. *Radiation Effects.* 46 (1980):31.
- [42] G. Naber., H. U. Habermeier., *Appl. Phys. Lett.* 58 (10) (1991): 1074.
- [43] L. Csepregi., J. W. Mayer., T. W. Siogmon. *J. Appl. Phys.* 49 (7) (1978): 3906.
- [44] W. W. Park., M. F. Becker., R. M. Walser., *J. Mater. Res.* 3 (2) (1988): 298.
- [45] J. W. Strane., H. J. Hein., S. R. Lee., S. T. Picraux., J. K. Watanabe., J. W. Mayer. *J. Appl. Phys.* 76 (1994): 3656.
- [46] M. S. Goorsky., S. S. Iyer., K. Ebrel., F. Legoues., J. Angilello., F. Cardone. *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992): 2758.
- [47] E. F. Kennedy., L. Csepregi., J. W. Mayer., T. W. Sigmon. *J. Appl. Phys.* 48 (1977): 4241.
- [48] J. W. Strane., S. R. Lee., H. J. Stein., S.T. Picraux., J. K. Watanabe., J. W. Mayer. *J. Appl. Phys.* 79 (2) (1996): 637
- [49] J. Tersoff. *Phys. Rev. Lett.* 64 (15) (1990): 1757.

Sumario

| | |
|--|----|
| SUMARIO..... | 20 |
| 2.1.DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR..... | 22 |
| 2.1.1.Líneas de gases, precursores y portadores. | 22 |
| 2.1.2.Control y medida de la temperatura. | 23 |
| 2.2.PROCESOS TÍPICOS PARA LA OBTENCIÓN DE LAS CAPAS. | 24 |
| 2.2.1.Limpieza del sustrato. | 24 |
| 2.2.2.Mantenimiento de la atmósfera del reactor. | 25 |
| 2.2.3.Tratamiento con H ₂ | 26 |
| 2.3.IMPLANTADOR IÓNICO. | 26 |
| 2.3.1.IMPLANTACIÓN IÓNICA..... | 27 |
| 2.3.1.1.INTERACCIONES ENTRE IONES Y BLANCO..... | 27 |
| 2.3.1.2.RECORRIDO DE LOS IONES DENTRO DEL SÓLIDO. | 28 |
| 2.3.1.3.PODER DE FRENADO NUCLEAR..... | 29 |
| 2.3.1.4.PODER DE FRENADO ELECTRÓNICO..... | 29 |
| 2.3.2.VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LA IMPLANTACIÓN IÓNICA. | 31 |
| 2.3.2.1.VENTAJAS..... | 31 |
| 2.3.2.2.INCONVENIENTES | 31 |
| 2.3.2.3.FENÓMENO DE CANALIZACIÓN | 32 |
| 2.3.2.4.DEFECTOS..... | 32 |
| 2.4.HORNOS DE RECOCIDO. | 32 |
| 2.4.1.HORNOS DE RECOCIDO RÁPIDO (RTA)..... | 33 |
| 2.4.2.HORNOS CONVENCIONALES (FA). | 33 |
| 2.5.CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS..... | 34 |
| 2.5.1.TÉCNICAS DE MICROSCOPIA..... | 34 |
| 2.5.1.1.MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM). | 34 |
| 2.5.1.2.MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)..... | 35 |
| 2.5.1.3.PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LAS OBSERVACIONES POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN..... | 36 |
| 2.5.1.4.MICROSCOPIA DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM). | 36 |
| 2.5.2.DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD). | 38 |

| | |
|--|----|
| 2.5.2.1.BARRIDOS - 2 | 38 |
| 2.5.2.2.FIGURAS DE POLOS. | 39 |
| 2.5.2.3.CURVAS ROCKING..... | 40 |
| 2.5.2.4.DETERMINACIÓN DE PARÁMETRO A_L | 42 |
| 2.6.ELIPSÓMETRÍA..... | 45 |
| 2.7.ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE IONES SECUNDARIOS (SIMS)..... | 46 |
| REFERENCIAS..... | 47 |

En este capítulo haremos una breve descripción del conjunto de técnicas y dispositivos experimentales empleados tanto en el crecimiento y formación de las heteroestructuras a base de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ y capas epitaxiales de Si, como en su posterior caracterización.

Se han crecido dos tipos de muestras, las obtenidas por depósito químico del vapor a baja presión, y aquellas formadas mediante implantación iónica seguido de un tratamiento térmico. A lo largo del trabajo se diferencia entre recocidos realizados en hornos convencionales (*FA*) y hornos de recocido térmico rápido (*RTA*)

2.1. Descripción del equipo de Deposición Química en Fase Vapor.

Se trata de un equipo de CVD de paredes calientes instalado en el laboratorio de Ambiente Controlado de la UAB. El reactor trabaja a bajas presiones, de aquí el nombre de *LPCVD*, y está formado por un tubo de cuarzo, dispuesto horizontalmente en el interior de un horno.

El uso en este trabajo de la técnica CVD con un reactor de paredes calientes se debe a los siguientes aspectos:

- La reducción en la presión total del sistema permite disminuir la temperatura de deposición
- En este tipo de reactores la cinética de crecimiento de las capas suele estar limitada por fenómenos de superficie y por lo tanto la uniformidad en el espesor suele ser mejor que en sistemas de presión atmosférica.
- La posibilidad de depositar simultáneamente en múltiples obleas, es una ventaja en comparación con los reactores a paredes frías. Además de la posibilidad de utilizar temperaturas de deposición más bajas y evitar la generación de flujos de convección que se llegan a formar en un reactor de paredes frías debido al gradiente de temperatura.

A continuación se describen los diferentes componentes que constituyen el equipo *LPCVD* de que disponemos

2.1.1. Líneas de gases, precursores y portadores.

Los gases empleados en el proceso de deposición de las capas son:

- N_2 : gas inerte, utilizado para mantener el reactor a presión atmosférica cuando no se realiza proceso, y para la limpieza de las líneas.
- H_2 : gas portador, utilizado durante el proceso de deposición.
- SiH_4 : Gas precursor, utilizado como fuente de silicio
- $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$: Tetrametilsilano o *TMS*, gas precursor organometálico.

El silano se ha escogido como precursor principal para la deposición de las capas de Si sobre Si(001). Para la obtención de las capas pseudomórficas de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ se ha utilizado también el SiH_4 como precursor principal para el Si y el TMS como fuente de carbono.

El Silano es un gas que precisa mucho cuidado al manejarlo, ya que es altamente pirofórico, es decir que se inflama espontáneamente al entrar en contacto con el aire. El TMS no presenta problemas de manipulación y debido a que su temperatura de ebullición es de 26.5°C a presión atmosférica, la presión de vapor a temperatura ambiente es lo suficiente elevada como para establecer un flujo gaseoso sin la necesidad de un gas portador. El TMS se mantiene dentro de una botella de Pyrex de 0.5 l de volumen que se puede aislar de la línea de conducción con una llave manual.

Todos los gases llegan al laboratorio de sala blanca a través de líneas de conducción de acero inoxidable, excepto el TMS que está dentro del laboratorio ya que no se considera peligroso y no es inflamable. La entrada de los gases al reactor está controlada de forma manual a través de válvulas neumáticas, electroválvulas (que controlan a las primeras) y reguladores de caudal (MFC o Mass Flow Controllers) tipo UFC-1100. Todas las conexiones son de alto vacío con juntas VCR.

Los reguladores de caudal están calibrados entre 0-2 l/min para los gases de N_2 y H_2 y entre 0-20 cm^3/min para el TMS y silano.

Alrededor de las líneas de gases hay un cordón térmico que permite calentar las paredes de éstas. La calefacción se conecta sólo cuando se procede a la limpieza de las líneas, porque favorece la desadsorción de las moléculas que se podrían haber quedado adheridas a las paredes.

Los gases entran en el reactor a través de dos líneas que se denominan L_1 y L_2 . El N_2 y el H_2 pueden entrar indistintamente por las dos líneas. Hay una línea independiente de N_2 que entra en el reactor por la parte posterior *backfill* y que se utiliza cuando se abre la puerta del reactor para entrar o sacar la muestra, con el fin de evitar la entrada del aire en el interior del reactor.

2.1.2. Control y medida de la temperatura.

La temperatura necesaria para activar el proceso térmicamente se consigue gracias a que el tubo de cuarzo del reactor está situado en el interior de un horno. El sustrato se calienta por radiación térmica. Con este sistema también se calientan las paredes del reactor, de aquí viene el nombre de reactor de paredes calientes.

El horno tiene cuatro zonas independientes con reguladores independientes de temperatura. La temperatura se mide con termopares y puede variar de 300 a 1200°C . Durante el proceso de deposición la temperatura se ha variado en el intervalo de 550-950 $^\circ\text{C}$. La calibración de la temperatura interior del horno se hace con frecuencia para

comprobar el perfil de temperaturas de un extremo del tubo a otro. Hay una diferencia de 30°C entre la temperatura interior de la zona de isoterma y la temperatura medida por los termopares exteriores.

A continuación, en la figura 2.1 se han esquematizado los diferentes componentes que constituyen el equipo CVD.

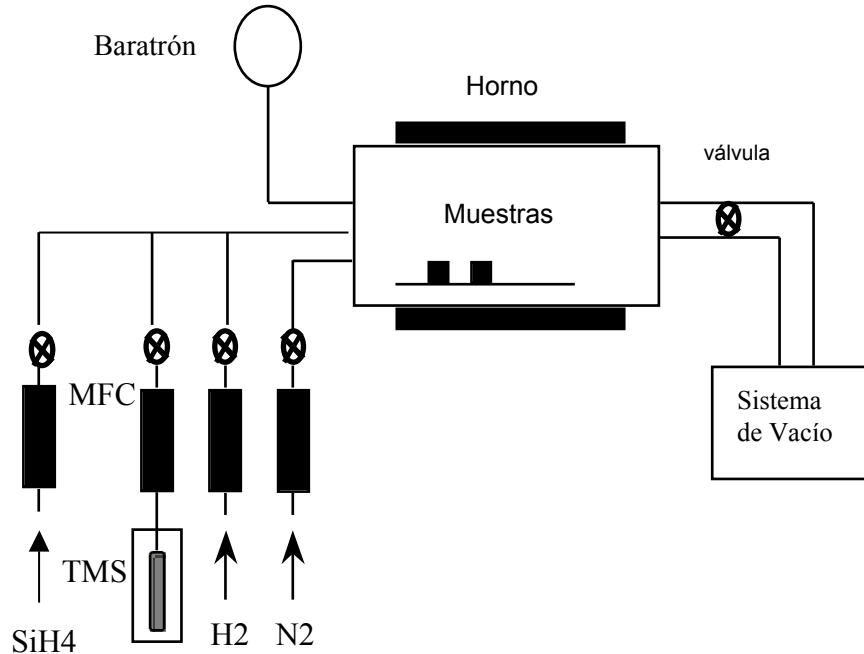


Figura 2.1: Esquema del equipo experimental utilizado para la deposición de las capas de Si y $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$.

2.2. Procesos típicos para la obtención de las capas.

Previamente a la deposición de las capas, se han seguido unos pasos principales: Limpieza del reactor, limpieza química en húmedo de la superficie del sustrato y tratamiento con flujos elevado de H_2 a temperaturas relativamente altas $T \approx 950^{\circ}\text{C}$, con el fin de eliminar *in-situ* la capa de óxido nativo de la superficie y conseguir un crecimiento epitaxial.

2.2.1. Limpieza del sustrato.

Las capas se han depositado sobre sustrato de silicio (001) con las siguientes características:

- Diámetro: 2 pulgadas (5.08cm)
- Grosor: $290 \mu\text{m}$.
- Conductividad: tipo N

- dopante : Fósforo
- Resistividad: 0.01 - 0.02 cm

Otras series de muestras se han depositado sobre silicio tipo P (Boro) teniendo una resistividad en el intervalo 0.8 - 1.25 cm.

El proceso de limpieza utilizado consta de los siguientes pasos:

- i) Desengrasar la superficie del substrato sumergiéndolo en acetona y posteriormente isopropanol durante 5min.
- ii) Introducirlo dentro de un baño de agua desionizada para eliminar los restos de disolventes.
- iii) A continuación, se pasa a oxidar la superficie del Si sumergiéndolo en una mezcla de H_2O_2 con H_2SO_4 en una proporción 1:2 durante 10 min.
- iv) Después de la oxidación se vuelve a introducir la oblea dentro del baño de agua desionizada.
- v) El óxido formado se elimina al sumergir el substrato en una solución de HF 5% durante 90 segundos. Inmediatamente se procede a colocar la muestra dentro del reactor para reducir al mínimo el contacto con el aire.

El substrato se introduce en el reactor a temperatura de 400°C. A continuación se hace el vacío para eliminar cualquier posible contaminación de la atmósfera durante la entrada de las muestras. Seguidamente, se procede a subir la temperatura hasta alrededor de 950 °C, con flujo elevado de H_2 . Esta temperatura, se mantiene durante 22 min.

2.2.2. Mantenimiento de la atmósfera del reactor.

Medidas de vacío y presión.

El reactor está conectado a una bomba mecánica primaria y a una rotatoria tipo *Roots*, que dan una presión mínima de 10^{-3} torr dentro del reactor incluso a caudales elevados. La presión se mide en la entrada del reactor con dos baratrones, de la marca MKS modelos 122A y 122B (rango[0-10], [0-1000] Torr).

Estando el reactor a presión atmosférica, primero se hace el vacío lentamente a través de la línea de prebombeo, con una sección de 6.4 mm de diámetro y cuando la presión ha bajado a 5 Torr, se abre la válvula de alto vacío, que conecta el reactor con las bombas con una línea de sección más pequeña (KF50). De esta manera se protegen las bombas de un bombeo excesivamente intenso y se evita romper el tubo debido a la diferencia de presión.

Para reducir la presencia de impurezas y vapor de agua al mínimo, sobre todo, O_2 y H_2O , se han tomado una serie de precauciones con el fin de garantizar que el ambiente de trabajo sea el mejor posible y que se mantiene así en todos los procesos realizados.

Entonces, cuando no se realiza proceso de deposición, el reactor se mantiene a $400^\circ C$, en vacío y haciendo circular un pequeño flujo de N_2 por las dos líneas con la calefacción puesta (se trata de un cordón térmico que rodea las líneas y les suministra una temperatura del orden de $80^\circ C$).

A diario, y antes de empezar el proceso, se hace un control de la tasa de fugas aislando el reactor de las bombas y midiendo el incremento de la presión en 10 min. Se considera que el equipo está en condiciones para trabajar cuando la tasa de fugas es inferior a 2 mtorr en 10 min.

También, de un forma sistemática, antes del proceso se limpian todas las líneas de gases que se utilizan. Con todas estas consideraciones, se ha trabajado en las mejores condiciones posibles que ofrece el equipo.

2.2.3. Tratamiento con H_2 .

Durante todas las deposiciones, se ha hecho un tratamiento con H_2 que consiste en un ataque de la superficie para eliminar cualquier residuo de óxido que puede haber en la superficie. Este proceso se ha mostrado clave para el éxito de la epitaxia sobre Si(001), como se explica posteriormente. Las condiciones óptimas para este fin son: subida de temperatura hasta $950^\circ C$ con flujo elevado de H_2 del orden de 4l/min bajo presión de 40 Torr [1], cuando se alcanza la temperatura de $950^\circ C$ se deja pasar un flujo pequeño de SiH_4 del orden de $0.3\text{ cm}^3/\text{min}$ junto con H_2 durante 5min [2]. Después, se vuelve a bajar la temperatura a la deseada para realizar el depósito en H_2 .

2.3. Implantador iónico.

Antes de realizar el proceso de implantación, se ha llevado a cabo un estudio teórico. El objetivo de este estudio es determinar los parámetros del haz (energía, flujo, dosis, temperatura de la muestra) que permiten obtener el material deseado. El programa utilizado para este fin es el Trim [3].

Las muestras se han preparado en los laboratorios de Implant Sciences Corporation, Wakefield, USA, utilizando un implantador Eaton cuyo energía límite es del orden de 200 keV y con la posibilidad de trabajar a bajas temperaturas (temperatura de nitrógeno líquido) y altas temperaturas en nuestro caso se ha utilizado una temperatura de $450^\circ C$.

A diferencia de algunos implantadores iónicos que disponen de otras opciones, tal como fuentes múltiples y implantación a bajas energías ($E < 10$ keV), todos los implantadores son generalmente similares y funcionan según el mismo principio.

El equipo esta constituido por:

- Fuente de iones: es una fuente de plasma dotada de un cátodo. El elemento a implantar se ioniza por choques electrónicos de descarga. La fuente está dotada también de hornos que permiten la sublimación de los sólidos.
- Aceleración: El conjunto de la fuente se lleva a una alta tensión con respecto al electrodo de extracción. Este último esta a un potencial ligeramente negativo para poder atraer los iones positivos.
- Prisma magnético: el haz que sale de la fuente esta generalmente constituido de una variedad de iones. La selección del ion deseado se hace con la ayuda de un prisma magnético.
- Caja de Faraday: esta caja permite la medida del flujo (), sabiendo la corriente I_F remitida por la caja, el flujo viene dado por la expresión:

$$[\text{ion/cm}^2] = \frac{I_F}{S} \cdot 1.6 \cdot 10^{19} \quad [2-1]$$

Donde S, es la superficie del diafragma de entrada de la caja.

La dosis de implantación es, $D = t \cdot [\text{ion/cm}^2]$, y t es el tiempo de implantación.

2.3.1. Implantación iónica

La implantación iónica es una técnica que consiste en bombardear un material con partículas energéticas. Se utiliza generalmente para introducir modificaciones químicas (estequiometría), estructurales (creación de defectos) o electrónicos (dopaje), deseadas en una parte de este material. Las experiencias de implantación iónica se realizan utilizando un acelerador de partículas capaz de producir y acelerar, dentro de la gama de energías deseadas, los iones del elemento elegido. Estos iones se proyectan sobre el blanco y se obtiene entonces una distribución de átomos implantados en el seno del blanco llamada “perfil de impurezas” que se puede homogeneizar gracias a un sistema de barrido del haz iónico sobre la superficie de la muestra.

2.3.1.1. Interacciones entre iones y blanco.

Un ion energético que penetra en un material pierde su energía según dos principios:

1. Las colisiones elásticas entre los núcleos de los átomos del blanco y el ion incidente. Este proceso se llama frenado nuclear. Durante este tipo de interacción, el ion incidente pasa una parte de su energía a un átomo del blanco. Cada choque da lugar, por una parte a la modificación de la dirección y velocidad del ion, y por otra al desplazamiento del átomo que entra en colisión.
2. El ion incidente está sometido a interacciones continuas con los átomos del sustrato. Este proceso se denomina frenado electrónico, y está caracterizado por la ionización y la excitación electrónica de estos átomos. Este tipo de interacciones puede también modificar el estado de carga del ion.

En la gama de energías generalmente utilizadas para la implantación en los semiconductores ($E \leq 1$ MeV), los dos mecanismos de interacción pueden ser considerados independientes [4]. Los fenómenos de interacción ion – materia pueden ser el origen de numerosos efectos secundarios detectables experimentalmente. Así, si la energía transferida a un átomo muy cercano a la superficie es suficiente para que el átomo sea eyectado del sólido, el proceso se llama pulverización. Este efecto es de uso común en la técnica de preparación de muestras para la observación por microscopía electrónica de transmisión. También se utiliza en la técnica de espectrometría de masa de iones secundarios (SIMS). Cuando la masa de la partícula incidente es más pequeña que la masa de los núcleos del blanco, la partícula puede rebotar sobre los átomos del blanco y salir del sólido. Hablamos entonces de retrodifusión *Rutherford*. Este proceso es la base de una técnica experimental muy eficaz para el análisis de capas y la determinación de concentraciones del orden de 1 at%, que es la espectrometría de retrodifusión de *Rutherford* (RBS). Finalmente, las interacciones del ion con el sustrato pueden dar lugar a reacciones nucleares cuyos productos pueden ser eyectados al exterior del sólido.

Los diferentes procesos resultantes de la interacción entre el ion con los átomos del blanco, están representados en la figura 2.2. Se producen con diferentes probabilidades que dependen de las características de la partícula incidente y del blanco.

2.3.1.2. Recorrido de los iones dentro del sólido.

El frenado de la partícula está caracterizado por la pérdida de energía por unidad de longitud recorrida dentro del blanco, dE/dx . Teniendo en cuenta que los dos principales mecanismos de interacción, nuclear y electrónico, son independientes, la energía total perdida por el ion por unidad de longitud viene dada por:

$$\frac{dE}{dx} = N[S_n(E) + S_e(E)] \quad [2-2]$$

donde N es la densidad de los átomos del blanco. S_n es el poder de frenado nuclear que representa el valor medio de energía perdida en colisiones nucleares y S_e es el poder de frenado electrónico que representa el valor medio de energía perdida en colisiones electrónicas.

El recorrido medio R de una partícula incidente de energía E dentro del substrato, es la distancia recorrida por la partícula antes de su detención. La proyección de ésta sobre la dirección normal a la superficie del blanco constituye el recorrido proyectado R_p (figura 2.3).

La expresión del recorrido medio R , viene dada por:

$$R = \int_0^{E_0} \frac{dE}{N[S_n(E) + S_e(E)]} \quad [2-3]$$

La determinación de esta cantidad necesita conocer los poderes de frenado nuclear y electrónico.

2.3.1.3. Poder de frenado nuclear

El mecanismo de pérdida de energía de la partícula incidente por interacción nuclear con los átomos del blanco, puede ser traducido matemáticamente por la sección eficaz diferencial de colisión, $d\sigma(E, T)$. Así, el poder de frenado nuclear se escribe:

$$S_n(E) = \int_0^{T_m} T d\sigma(E, T) \quad [2-4]$$

donde T representa la energía transmitida por ion de masa M_1 de carga Z_1 y de energía E en el momento de la colisión con un átomo del blanco de masa M_2 y carga Z_2 .

2.3.1.4. Poder de frenado electrónico

Nos limitamos a una gama de energías tal que la velocidad del ion incidente sea inferior al valor medio de la de los electrones de los átomos del blanco, es decir a un límite superior a unos MeV. En esta gama de energías, el poder de frenado electrónico es proporcional a la velocidad del ion [5] y viene dado por la expresión:

$$S_e(E) = -\left(\frac{dE}{d\rho}\right)_e = KE^{\frac{1}{2}} \quad [2-5]$$

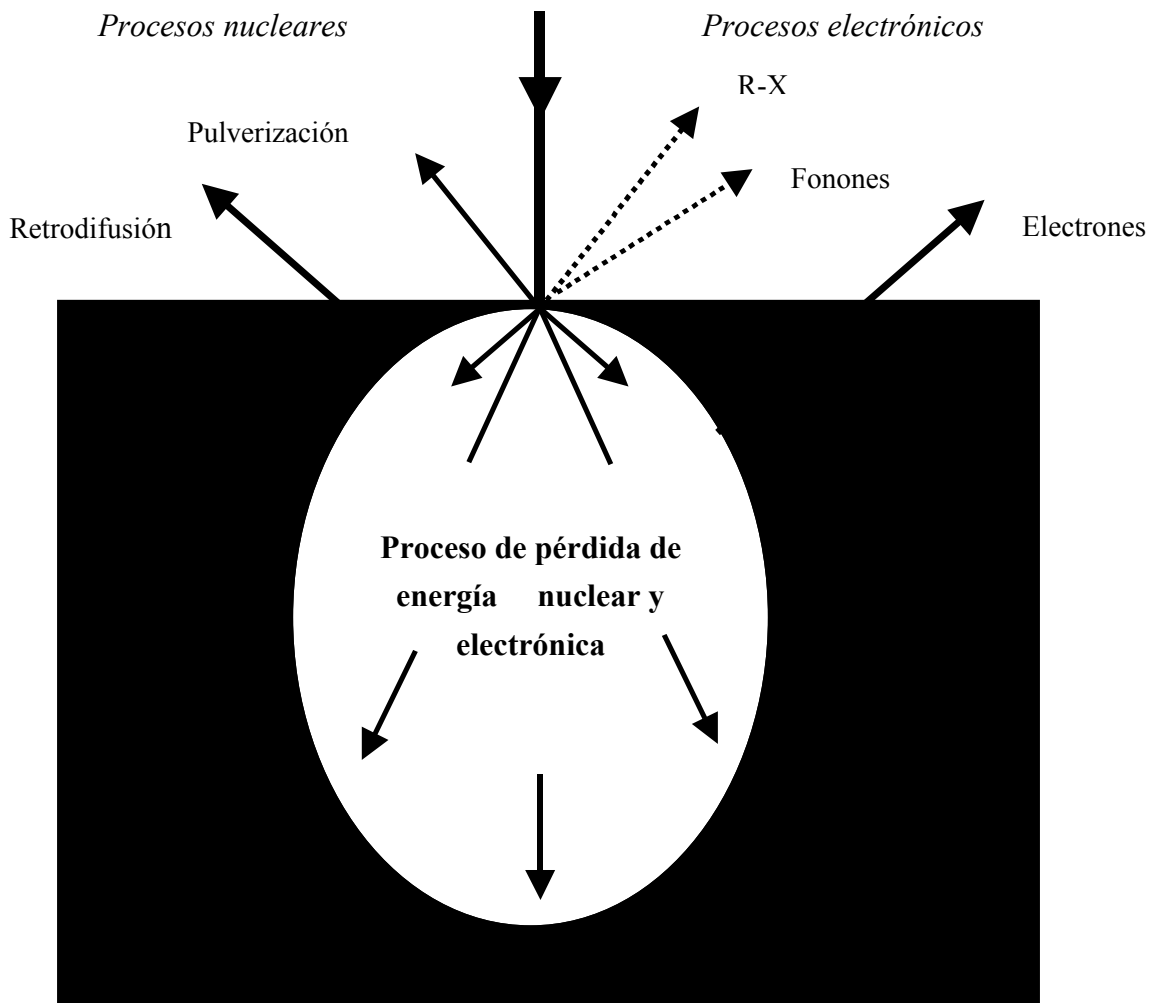


Figura 2.2: Diferentes procesos nucleares y electrónicos debidos a la interacción ion - materia

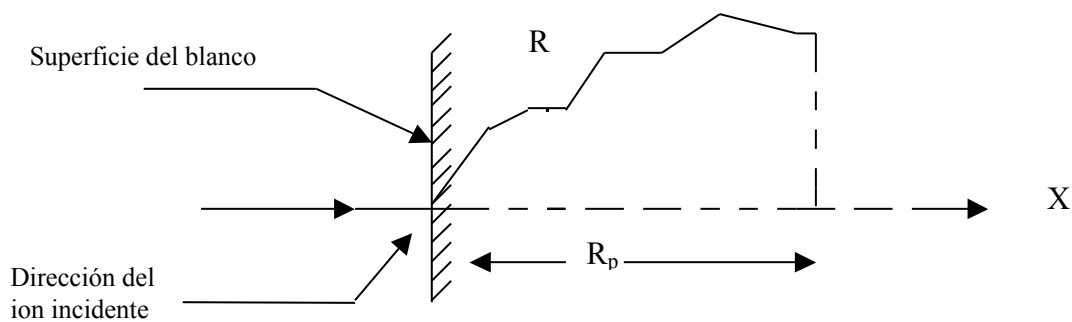


Figura.2.3: Esquema del recorrido proyectado

donde K es un parámetro definido por la teoría de *Lindhard, Sharff y Schiott (LSS)* [6], y varía entre 0.1 y 0.25. De otra parte, *Northcliffe y Schilling* [7] han demostrado que para una variedad de combinaciones ion – sustrato, cuando la energía aumenta, el poder de frenado electrónico aumenta hasta un valor máximo correspondiente a una cierta energía E_0 , y después vuelve a decrecer. Este fenómeno hace que la teoría de *LSS* no pueda ser aplicable para energías elevadas. Por ello es muy importante adaptar la elección de los poderes de frenado, S_n y S_e , al tipo de ion para el que queremos simular su trayectoria. Como criterio general, los poderes de frenado de *LSS* pueden ser utilizados para iones pesados, mientras que la teoría de *Northcliffe* es preferible para iones ligeros.

2.3.2. Ventajas e inconvenientes de la Implantación Iónica.

2.3.2.1. Ventajas

Actualmente, la implantación iónica es la técnica de dopaje más útil en el campo de la microelectrónica. Numerosos trabajos se han dedicado a este proceso, entre los cuales citamos los de *Dearnaly et al.* y *Lin et al.* [8,9] por su especial relación con nuestro trabajo de investigación. Las principales ventajas relacionadas con la implantación son:

- 1-Rapidez, homogeneidad y reproducibilidad del proceso
- 2-Control preciso del numero de átomos dopantes introducidos en el sustrato. Este aspecto es vital cuando se utilizan bajas concentraciones de dopantes, tan necesarias, por ejemplo, para la elaboración de transistores *MOS*.
- 3-Esta técnica permite realizar dopajes elevados que sobrepasan el límite de solubilidad del material, cosa que no es posible por difusión.
- 4-Gracias a la baja profundidad de penetración de los iones y a su baja difusión lateral [10,11], la implantación iónica ofrece la posibilidad de fabricar componentes de dimensiones microscópicas.
- 5- Control de la temperatura del sustrato durante el proceso de implantación.
- 6- Posible dopaje a través de capas finas de aislantes ($\text{SiO}_2, \text{Si}_3\text{N}_4, \dots$).

2.3.2.2. Inconvenientes

La implantación iónica tiene desventajas que limitan sus posibilidades de aplicación. Entre los problemas relativos a este proceso se puede destacar el fenómeno de canalización, la formación de defectos generados por el bombardeo y la difusión anómala de los dopantes, por ejemplo, el boro en silicio [12,13].

2.3.2.3. Fenómeno de canalización

Se produce este fenómeno cuando se realizan implantaciones directas con iones ligeros, boro, carbono,..., dentro de un sustrato cristalino, tal como silicio. Debido a la ordenación simétrica de los átomos en la red, los iones pueden penetrar profundamente en el sustrato según las direcciones de bajo índice como $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$. En estos “canales”, algunos iones pierden su energía por interacciones electrónicas y consiguen infiltrarse a gran profundidad [14].

2.3.2.4. Defectos

En los semiconductores, las interacciones nucleares pueden generar una gran cantidad de defectos. La energía transferida por el ion incidente al átomo del blanco debe ser suficiente para permitir a este último abandonar su sitio. De ese modo el átomo desplazado se sitúa en posición intersticial en la red dejando un sitio vacante detrás de él (vacantes). El par átomo intersticial - vacante se denomina par de Frenkel. Cuando la energía del átomo es suficiente para que haya un nuevo desplazamiento de un átomo vecino, un fenómeno de cascada (desplazamiento en cadena) aparece. Este proceso sólo es interrumpido cuando el último átomo no posee suficiente energía para crear un nuevo par de Frenkel. De hecho una gran parte de los defectos creados durante la implantación iónica son pares de Frenkel. La estabilidad de los defectos presentes después de la implantación depende fundamentalmente de la temperatura del sustrato.

También pueden generarse defectos químicos, durante el proceso de implantación. Éstos están directamente relacionados con la presencia de impurezas. Por ejemplo, después de realizar implantaciones a temperatura ambiente, un átomo de dopante A puede combinarse con vacantes para formar A_nV_m o con un átomo de silicio para formar A-Si. Mediante el proceso de implantación, se logra formar capas amorfas por bombardeo de un sustrato monocristalino. Después de la recristalización de las mismas, aparecen debajo de la interfase inicial amorfo - cristal los defectos EOR (*End-Of-Range*) [15]. Se ha demostrado que estos defectos de fin de recorrido son los responsables de la difusión anormal de los dopantes.

2.4. Hornos de Recocido.

Los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas se han efectuado utilizando hornos convencionales (FA), y hornos de recocido térmico rápido (RTA).

2.4.1. Hornos de recocido rápido (RTA).

El horno RTA utilizado está situado en la Sala Blanca del Centro Nacional de Microelectrónica (CNM), se trata de un ADDAX R1000 que trabaja a presión atmosférica. La figura 2.4 es una representación esquemática de este equipo. Consta de una cámara de acero inoxidable, en el interior de la cual se encuentra un tubo de cuarzo donde se colocan las obleas. La temperatura máxima que alcanza el horno es $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la subida de temperatura desde el ambiente a la programada es de unos 30 s. El calor se suministra por radiación de una serie de lamparas halógenas (1200W, 144V) y la temperatura de la muestra se mide con la ayuda de un termopar tipo K (Cromel-Alumel). Durante el proceso de recocido se mantiene una purga continua de nitrógeno con un flujo de 4 l/min.

2.4.2. Hornos convencionales (FA).

Otros recocidos se han realizado en los hornos tubulares del Laboratorio de Ambiente Controlado de la Universidad Autónoma de Barcelona. El horno se compone de un tubo de cuarzo dispuesto horizontalmente en el interior de un calefactor tubular con resistencias de Kanthal. Durante el proceso se mantiene una purga continua con un flujo de nitrógeno 4 l/min.

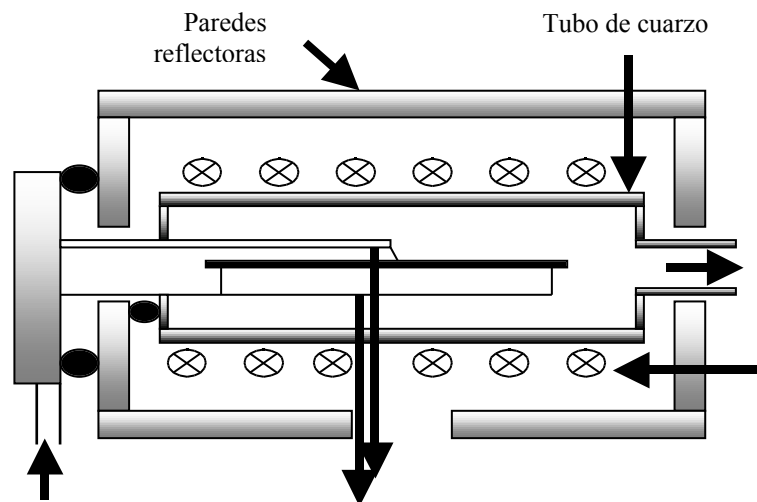


Figura 2.4: Esquema del horno de recocido térmico rápido (RTA)

2.5. Caracterización de las capas.

Con el fin de determinar las características de las capas, se han utilizado diferentes técnicas: microscopía de transmisión y barrido, difracción de rayos X, espectroscopia de masa de haces secundarios (SIMS), y elipsometría. A continuación se hace una breve descripción de cada una de las técnicas, y el proceso de preparación de las muestras asociado.

2.5.1. Técnicas de microscopía.

Se han utilizado diferentes técnicas de microscopía para observar la morfología de las capas: microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de fuerzas atómicas (AFM). En general, es muy importante tener una visión global sobre como es la superficie de las capas (rugosidad, forma de granos,...) y aún más importante analizarlas en sección transversal con el fin de determinar el grosor de las capas, formación de defectos entre capa y sustrato, y la forma en la cual evoluciona la capa a partir de la intercara.

2.5.1.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

Esta técnica ha sido utilizada como método de inspección rutinaria en todas las muestras depositadas por CVD. El aparato utilizado es un Hitachi LTD, del Servicio de Microscopía Electrónica de la UAB las características del aparato son las siguientes:

- Resolución: 3.5 nm
- Aumentos: 20-20.000.
- Voltaje: 0.5-30 kV.

El microscopio electrónico de barrido se compone, de un cañón de electrones, un sistema de lentes, encargado de focalizar el haz de electrones producido por el emisor y convertirlo en un haz de sección transversal muy pequeña cuando llega a la superficie de la muestra; un sistema de barrido, uno o varios sistemas de detección, que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra en forma de señal eléctrica, y diversos sistemas que permiten observar el resultado de la interacción en el proceso de barrido. Además, para que el conjunto funcione adecuadamente, es preciso que se cumplan unos determinados requisitos de vacío, utilizando bombas moleculares (Aballe 1996).

Para realizar observaciones por SEM de las muestras de silicio depositadas sobre sustrato de silicio, ha sido necesario metalizarlas para poder distinguir entre capa y sustrato.

2.5.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Es una técnica que brinda una información bastante completa sobre la microestructura de las capas y el estudio de la evolución del crecimiento de las capas a partir de la intercara. Las observaciones por TEM en sección transversal han permitido estudiar detalladamente la intercara entre capa y substrato. En este instrumento el haz electrónico divergente del filamento se transforma en un haz convergente por medio de lentes condensadoras, permitiendo así una irradiación intensa del objeto.

El microscopio electrónico de transmisión utilizado es un PHILIPS CM30, de los “Serveis Científic Tècnics de la UB”, con un diámetro de haz incidente de 120 nm y un voltaje de 300 kV. Las imágenes se han obtenido en campo claro (*Bright Field*), es decir que las imágenes se forman a partir del haz de electrones transmitido por la muestra. Es importante señalar el campo claro a alta resolución, esta técnica se llama también franjas de red (FR). La interferencia entre el haz transmitido y un haz hkl elegido, produce franjas que a su vez producen, en dirección y en espaciado la proyección casi ortogonal de la familia de planos reticulares hkl en el plano de observación. La distribución de densidad electrónica detrás del plano focal de la lente objetivo corresponde al patrón de difracción del objeto [16]. Este diagrama se obtiene delimitando una zona elegida y tiene una resolución espacial máxima de 1µm. Cuando se sobrepasa este límite los defectos de borde debidos a las aberraciones esféricas son importantes y pueden aparecer haces difractados que no son de la zona seleccionada. También, se pueden obtener diagramas de microdifracción sobre una zona de unos 50 nm de diámetro limitando la zona sobre la cual llega el haz incidente por modificación de la excitación de la lente condensadora.

La longitud de onda del haz de electrones usado en el TEM se puede expresar como:

$$\lambda = h / \left[2em_0 \left(+ eU / 2m_0c^2 \right) \right]^{1/2} = \left[50 / U \left(+ 0.9788 \times 10^{-6} U \right) \right]^{1/2} \quad [2-6]$$

donde:

U es el voltaje de aceleración de (V), h es la constante de planck, e es la carga del electrón, c es la velocidad de la luz en el vacío y m_0 es la masa del electrón en reposo.

De acuerdo con la ley de Bragg, la distancia entre los planos dispersantes se puede obtener a partir del patrón de difracción:

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = l\lambda / R_{hkl} \quad [2-7]$$

donde:

es la longitud de onda, L la longitud de cámara, R_{hkl} la distancia medida a partir del diagrama de difracción, hkl los índices de Miller, a el parámetro de red y d_{hkl} la distancia entre los planos dispersantes.

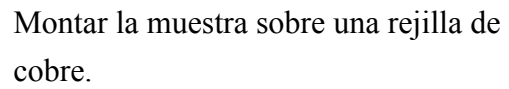
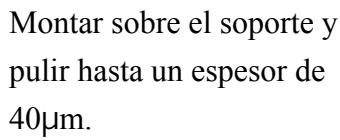
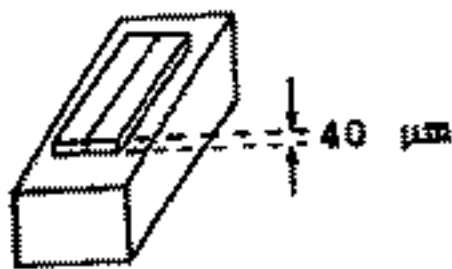
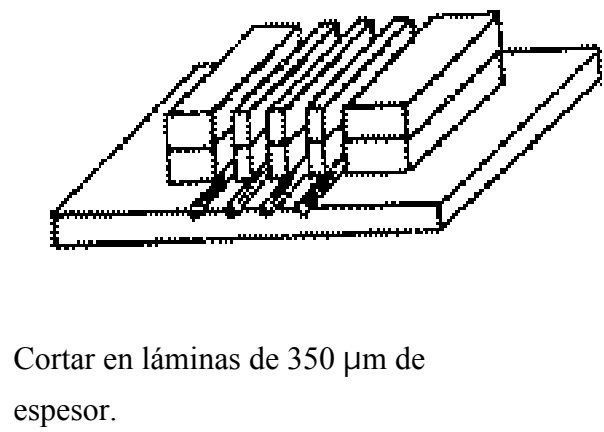
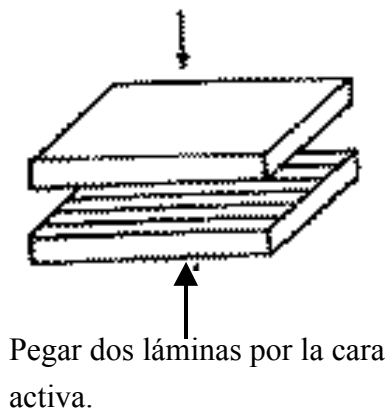
2.5.1.3. Preparación de las muestras para las observaciones por microscopía electrónica de transmisión.

A causa de la elevada absorción de los sólidos, la observación de las muestras por *TEM* necesita generalmente una larga etapa de preparación para adelgazar las muestras. El proceso típico de preparación de las muestras en sección transversal (XTEM) se describe a continuación [17]:

- Cortar láminas de 2.5 mm de ancho por 8mm de largo.
- Estas láminas se superponen con la cara activa en su interior y se pegan utilizando una cola especial M-Bond 610.
- Se realizan cortes transversales con la ayuda de una sierra de disco diamantado, para obtener muestras de 350 μm de espesor; de 2.5 mm de largo y de anchura igual al doble del espesor de la oblea.
- Se someten las muestras a un pulido por las dos caras utilizando diferentes papeles abrasivos de carburo de silicio con un tamaño de grano de 30, 15, y 3 μm respectivamente. El pulido se realiza en varias fases, lubricando con agua para eliminar los granos adheridos, hasta rebajar el espesor del *sandwich* a unos 70 μm aproximadamente.
- A continuación, se realiza un pulido cóncavo sobre una sola cara hasta obtener una región central de 30 μm de espesor. Este pulido se efectúa con pasta de diamante con diferente tamaño de granos respectivamente 1 y 0.25 μm .
- Se monta la muestra sobre una anilla de cobre utilizando pegamento, y se somete a un bombardeo iónico. A raíz del bombardeo iónico se llega a perforar la muestra en una zona central. Así, disponemos de regiones bastantes finas ($< 0.2 \mu\text{m}$) alrededor del agujero y por consiguiente transparentes a los electrones. La figura 2.5 esquematiza las etapas detalladas anteriormente.

2.5.1.4. Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

Se han hecho observaciones por microscopía de fuerzas atómicas en los “Serveis Científic - Tècnics de la UB”, con un microscopio marca Nanoscope III utilizando una



Pulido por bombardeo iónico utilizando Ar.

Muestra lista para realizar observaciones por TEM.

Figura 2.5: Técnica de preparación de las muestras para su observación por TEM (sección transversal).

punta de silicio monocristalino. Durante el procesado de las imágenes, la punta está en contacto intermitente con la superficie de la muestra; lo que permite minimizar las fuerzas laterales y por consiguiente no se daña la superficie durante el barrido.

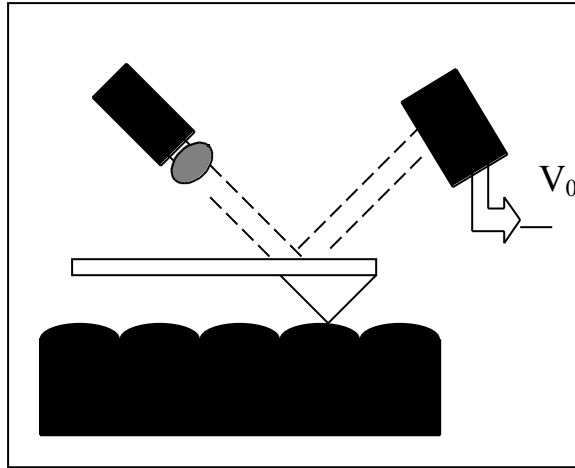


Figura 2.6: Principio de funcionamiento del microscopio de fuerzas atómicas

Con esta técnica se llega a hacer un mapa de la superficie de la muestra con mayor resolución. Si tenemos en cuenta que la punta tiene un diámetro de unos 5 nm, ésta es aproximadamente la resolución lateral y vertical, ya que no se pueden barrer las zonas que cambian en distancias inferiores a 5 nm. Esta técnica se ha utilizado como complementaria a la microscopía electrónica de barrido, tanto para obtener más resolución en las imágenes, como para obtener información adicional sobre el perfil de la superficie.

2.5.2. Difracción de rayos-X (XRD).

Esta técnica ha sido de gran utilidad para la medición de un conjunto de parámetros, que determinan la calidad cristalina de las capas, obtenidas tanto por LPCVD como por implantación iónica.

2.5.2.1. Barridos $\theta - 2\theta$.

Se empleó el difractómetro Philips MRD (Materials Research Diffractometer), en su óptica de baja resolución de los “Serveis Científico - Tècnics de la UB”, operando a 35 KV y 40 mA. La radiación proviene de un ánodo de Cu y se utiliza la línea K α , que

es un doblete compuesto por la línea K_1 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y la línea K_2 ($\lambda = 1.54444 \text{ \AA}$). El difractómetro está dotado de un colimador de apertura variable, en nuestro caso se utilizó una apertura de $1\text{mm} \times 2\text{mm}$. El haz difractado por la muestra pasa por un segundo colimador de láminas paralelas e incide en un monocromador plano de grafito antes de llegar al detector.

Medidas similares de $\theta - 2\theta$ se han realizado en el servicio de difracción de rayos X de la UAB utilizando un difractómetro Philips.

2.5.2.2. Figuras de polos.

Para estudiar la textura de las capas, se ha utilizado un difractómetro Philips MRD con goniómetro de textura que permite la rotación de la muestra en torno a los tres ejes (ver figura 2.7), variando los ángulos θ , ψ y ϕ de manera independiente. 2θ es el ángulo que forma la dirección del haz incidente y la dirección de los rayos X detectados, el ángulo ψ puede variar entre $0-90^\circ$ y ϕ de 0 a 360° . Básicamente, se han determinado figuras de polo de los planos $\{111\}$.

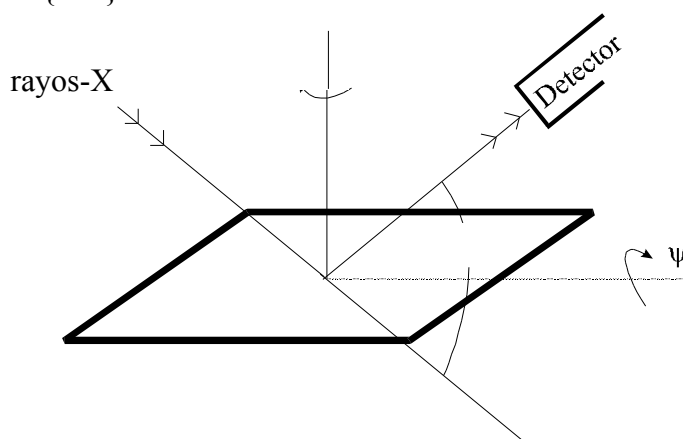


Figura 2.7: Esquema de la configuración geométrica del difractómetro PHILIPS MRD.

Se han recogido datos de la intensidad construyendo una red de $5 \times 5^\circ$, variando el ángulo polar θ de 0 a 80° y el ángulo azimutal ϕ de 0 a 355° . De esta manera se obtiene una figura de polo donde la anilla exterior de 10° no se ha considerado debido a que en estas condiciones angulares la medida está demasiado desenfocada.

Las separaciones angulares entre los polos de intensidad que aparecen en las figuras de polo corresponden a los ángulos que forman los planos que difractan entre ellos. La tabla 2.1 muestra los valores de los ángulos principales entre los planos de una estructura cúbica.

| {111} con: | Angulo (°) | {100} con | Angulo (°) |
|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| {111} | 70.53 | | |
| {100} | 54.74 | {100} | 90 |
| {110} | 35.26 | {110} | 45 |
| {112} | 19.47 | {112} | 35.26 |
| {113} | 29.50 | {113} | 25.24 |
| {122} | 15.79 | {122} | 48.19 |

Tabla 2.1: Angulos entre planos en una estructura cúbica.

2.5.2.3. Curvas *rocking*.

Una curva *rocking* es la medida de la intensidad de una reflexión (hkl) - manteniendo 2 constante - en función del ángulo de incidencia θ . Esta técnica se ha utilizado en todas las capas que manifiestan una fuerte orientación con respecto al sustrato. Las medidas se han realizado con el mismo difractómetro *Philips MRD* en su óptica de alta resolución.

Los rayos X procedentes del ánodo de cobre, 35 KV y 40 mA, son colimados y monocromatizados mediante el monocromador de Bartels. Este último consiste en cuatro cristales de germanio en forma de U orientados (220). La radiación resultante es monocromática ($\lambda_{K\alpha_1} = 1.5406 \text{ \AA}$) y altamente colimada, con una divergencia de unos 12 segundos de arco. Después de la difracción por la muestra, el haz pasa por una rendija de recepción *Receiving Slit* de apertura variable (RS = 0.75mm, RS = 2 cm) y finalmente llega al detector. En el caso de las reflexiones simétricas, las medidas se han realizado utilizando una apertura de 0.75 mm para reducir y mejorar la relación pico - ruido de fondo. De esta manera las curvas *rocking* obtenidas tienen un fondo casi igual a cero (1-5 cps) o sea, similares a las que se pueden obtener en modo de triple eje y por lo tanto comparables con las simulaciones. Se han obtenido curvas *rocking* de las reflexiones (004), (224) y (115). Al introducir un analizador (2 cristales de Ge (220)) después de la muestra y antes de llegar al detector, se transforma el equipo en un difractómetro de triple eje y por lo tanto, es posible distinguir los efectos de estrés en la red, es decir, determinar las diferencias en el espaciado "d". La figura 2.8 es un esquema del equipo de rayos X utilizado.

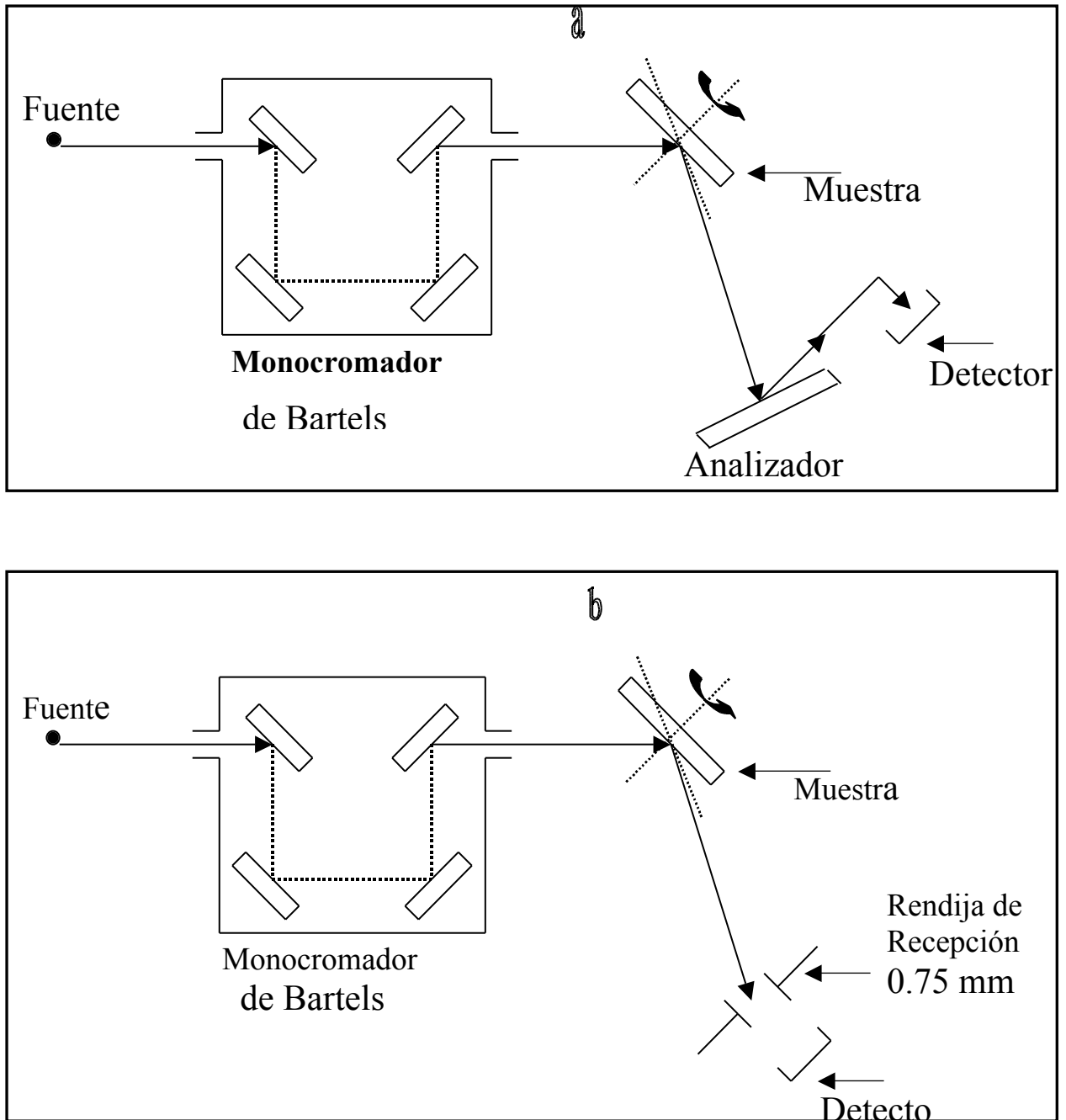


Figura 2.8: Aparato de rayos X. a) Difractómetro de triple eje, los rayos que salen de la muestra pasan por un analizador (cristal Ge (220)) antes de llegar al detector. b) Difractómetro de doble eje.

2.5.2.4. Determinación de parámetro a_L .

Se denominan capas heteroepitaxiales aquellas capas crecidas epitaxialmente, sobre sustrato monocristalino, cuyos parámetros de red de las respectivas formas no se ajustan bien. De una manera más general, en lugar de parámetros de red es más significativo considerar las distancias entre nudos de los planos paralelos a la intercara.

Entonces, puede suceder que $a_L > a_0$; o bien $a_L < a_0$, donde, a_L y a_0 son los parámetros del material de la capa y del sustrato, respectivamente.

Durante el proceso de crecimiento la adaptación de la capa al sustrato generalmente origina distorsiones, que podemos suponer elásticas y, provocan capas parcialmente tensionadas o relajadas. Consideremos los dos casos extremos:

- Capas totalmente tensionadas (*Fully Strained*): hay una distorsión (elástica) que origina el encaje perfecto de los planos reticulares a la intercara capa - sustrato.
 Si $a_L > a_0$ expansión perpendicular que contrarresta la contracción paralela.
 Si $a_L < a_0$ contracción perpendicular que contrarresta la expansión paralela.
- Capas totalmente relajadas (*Fully Relaxed*): no hay distorsión; entonces, la capa conserva la estructura del *bulk*, hay incoherencia entre los planos reticulares y se crean dislocaciones de desajuste de red en la intercara.

La figura 2.9, ilustra un amplio rango de distorsiones de red que se pueden visualizar debido al crecimiento epitaxial de heteroestructuras ($Si_{1-x}Ge_x$, $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$, $Si_{1-y}C_y, \dots$) sobre sustrato de Si. En el caso de capas totalmente tensionadas (condición (a)), la componente paralela del parámetro de red de la capa epitaxial se ajusta perfectamente con la del sustrato. En (c) la capa epitaxial está totalmente relajada. La condición (b) pone en evidencia uno de los casos intermedios de tensión en las capas

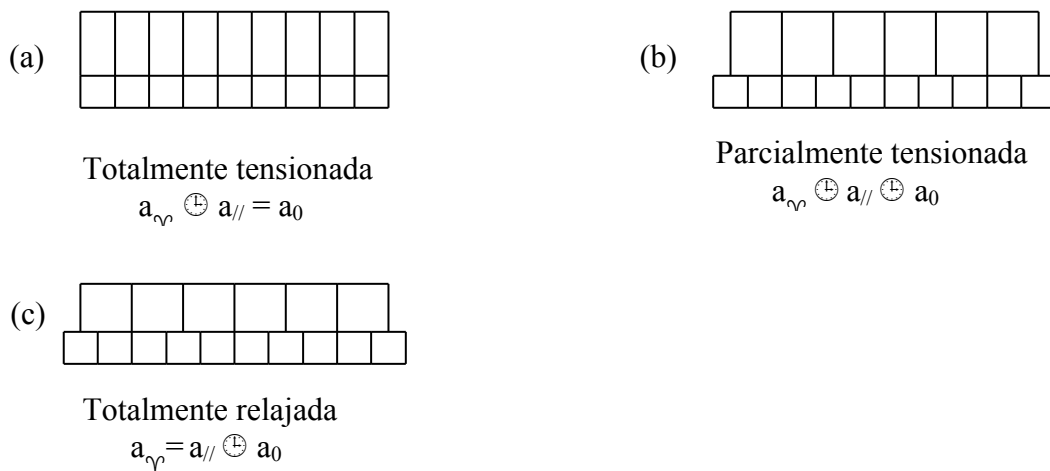


Figura 2.9: Esquema que ilustra tres posibles estados de estrés entre el sustrato y la capa.

De modo general, el estado de relajación depende del grosor de la capa, si es muy delgada la capa está totalmente tensionada, y totalmente relajada, cuando es gruesa.

Se define el desajuste de red como

$$m = (a_L - a_0) / a_0 \quad [2-8]$$

El desajuste perpendicular (m_p o m_{\perp}) y el paralelo m_{\parallel} vienen dados por las fórmulas:

$$m_{\perp} = (d_{\perp} - d_0) / d_0 \quad m_{\parallel} = (d_{\parallel} - d_0^{\parallel}) / d_0^{\parallel} \quad [2-9]$$

Si la intercara está orientada (001):

$$m_{\perp} = (a_{\perp} - a_0) / a_0 \quad m_{\parallel} = (a_{\parallel} - a_0) / a_0 \quad [2-10]$$

El parámetro básico que define si el crecimiento es pseudomórfico o no, es el grado de relajación R . Este puede obtenerse mediante la expresión:

$$R = (a_{\parallel} - a_0) / (a_L - a_0) \quad [2-11]$$

El parámetro a_L de la capa viene dado por la expresión:

$$a_L = [2\nu / (1 + \nu)] a_{\parallel} + [(1 - \nu) / (1 + \nu)] a_{\perp} \quad [2-12]$$

donde ν es una constante elástica y depende del material utilizado. En particular, si $\nu = 1/3$ $a_L = 1/2 (a_{\parallel} + a_{\perp})$.

Determinación de la componente paralela y perpendicular de la red (a_{\parallel} , a_{\perp})

Para una distorsión tetragonal, los parámetros de red se pueden obtener a partir de las medidas de difracción realizadas sobre dos reflexiones, una simétrica (001) y otra asimétrica (hhl'), respectivamente. Teniendo en cuenta que en nuestro caso el substrato está orientado (001), se pueden calcular los parámetros de red utilizando las expresiones:

$$a_{\parallel} = \lambda \sqrt{2h} / 2 \sin \theta_{hhl'} \sin \phi_{hhl'} \quad c(\sqrt{2h} / l') \cot \phi_{hhl'} \quad [2-13]$$

$$a = \lambda' / 2 \sin \theta_{hhl'} \cos \phi_{hhl'} = \lambda / 2 \sin \theta_{00l} \quad [2-14]$$

donde, (hhl') son los índices de Miller de la reflexión asimétrica, y (00l) de la simétrica. θ_{00l} y $\theta_{hhl'}$ son los ángulos de Bragg correspondientes a las reflexiones simétrica y asimétrica de la capa, respectivamente. $\phi_{hhl'}$ es el ángulo que forman los planos {hhl'} (asociados a la reflexión simétrica) con la superficie.

En nuestro caso se han medido las reflexiones (004) y (224) y por lo tanto podemos reescribir [2-13] y [2-14] como sigue:

$$a_{//} = \lambda \sqrt{2} / \sin \theta_{224} \sin \phi_{224} = c \left(\sqrt{2} / 2 \right) \cot \phi_{224} \quad [2-13']$$

$$a = 2\lambda / \sin \theta_{224} \cos \phi_{224} = 2\lambda / \sin \theta_{004} \quad [2-14']$$

En general, calcularemos los parámetros $a_{//}$ y a substituyendo los valores de θ_{224} , θ_{004} y ϕ_{224} obtenidos a partir de las medidas en las curvas *rocking* de las reflexiones citadas. Estos valores, se obtienen a partir de las separaciones angulares de los picos de la capa respecto al sustrato, y tomando como referencia los valores conocidos, θ_{224}^{Sub} , θ_{004}^{Sub} y ϕ_{224}^{Sub} del sustrato.

Para ello utilizamos las siguientes expresiones, validas en general, tanto para las reflexiones de la capa como para el sustrato:

$$\theta_{224} = 1/2(\omega_{224} + \omega_{-2-24}); \quad \phi_{224} = 1/2(\omega_{-2-24} - \omega_{224}) \quad [2-15]$$

junto con la relación siguiente entre los ángulos de incidencia para las reflexiones (224) y (-2-24).

$$\sin \omega_{-2-24} + \sin \omega_{224} = 2 \sin \theta_{004} \quad [2-16]$$

que se obtiene cambiando las expresiones [2-14'] y [2-15].

De esta manera se puede calcular ω_{-2-24} a partir de ω_{224} o viceversa. Conocidos θ_{224}^{Sub} , ϕ_{224}^{Sub} , ω_{224}^{Sub} y ω_{-2-24}^{Sub} , podemos calcular los valores correspondientes a las reflexiones de la capa, y luego determinar los parámetros de red

Así, si hemos medido las dos reflexiones asimétricas, utilizaremos las expresiones [2-15] para calcular θ_{224} y ϕ_{224} , y si hemos medido una reflexión simétrica y una asimétrica

aplicaremos primero [2-16] y después [2-13]. En todas las expresiones hay que tener en cuenta las diferencias entre capa y substrato.

2.6. Elipsometría.

El elipsómetro es un instrumento óptico de precisión, que se ha utilizado para la medida de los espesores del óxido de Si. En los procesos de tratamiento térmico se media el espesor de óxido antes y después de recocer, para estar seguros de que se oxidan las capas durante el proceso.

A partir del cambio de polarización de la luz reflejada por la superficie de la muestra, es posible determinar las constantes ópticas de la superficie y el índice de refracción y el grosor de la capa.

El ellipsometre utilizado es de la casa *Rudolf Research*, modelo AutoEl-III, controlado por un microordenador, la fuente de luz es un láser de He - Ne con un nivel máximo de radiación de 0.2 mWatt.

Es necesario un proceso de inicialización del aparato principalmente para restablecer los registros de cuentas de los prismas polarizador y analizador. Durante la inicialización, se hace la medida sobre una muestra cuyo índice de refracción y espesor son conocidos, sin interponer la lente compensador en la incidencia del haz sobre la muestra. Así la incidencia es de un haz linealmente polarizado. La muestra en cuestión es un óxido térmico sobre Si, con un índice de refracción n de 1.459 y un grosor d de 1246 Å.

El principal inconveniente de este equipo es que, para poder utilizar una sola fuente de luz monocromática, hace falta tener una idea aproximada del orden de magnitud del grosor de la capa que se está midiendo, ya que el grosor real de la capa viene dado por la expresión:

$$d = TL + nORD \quad [2-17]$$

donde TL es el grosor medido por el elipsómetro, y ORD es el periodo. De manera que a TL conviene coger n veces el periodo para determinar el grosor real, y n se elige conociendo previamente el grosor aproximado. En el caso de la muestra de inicialización, ORD vale 2815 Å y este valor no varía nunca de un óxido a otro.

Cuando $d \approx nORD$ la determinación simultánea del índice de refracción y el espesor de la capa es muy difícil. Eso se hace muy evidente con valores muy bajos de d . Los valores óptimos de este parámetro son mayores de 25. Cuando encontramos los casos de valores muy bajos, se puede entrar el valor de n , que para un óxido térmico es conocido, y dejar el grosor como variable única del cálculo.

2.7. Espectrometría de Masa de los haces Secundarios (SIMS).

La determinación de los perfiles experimentales de impurezas de las capas crecidas por CVD y implantadas con iones de carbono, se desarrolló en la Universidad de Bristol en el Reino Unido.

El principio de funcionamiento del equipo SIMS, *Secondary ion mass spectroscopy*, consiste en bombardear la superficie de la muestra por iones de Ar^+ , O_2^+ , N_2^+ , o/y O^- (estos iones provienen de un plasma a una energía del orden de unos keV). Bajo el efecto del impacto de los iones sobre la superficie de la muestra, se asiste a una pulverización de la superficie y a la creación de iones secundarios. Estos últimos son focalizados hacia un doble prisma magnético con el fin de hacer una selección de iones según su masa. A continuación pasan por un convertidor ion - electrón. Los electrones creados se envían a un centellado dotado de un fotomultiplicador que mide la corriente en función del número de iones creados.

La velocidad de bombardeo de la muestra se mantiene constante, minimizando las fluctuaciones del haz de iones primarios. Por lo tanto, la curva que traduce la variación de la corriente en función del tiempo representa la de las impurezas en función de la profundidad.

Hay que tener en cuenta que la incertidumbre sobre la medida es función del ruido de fondo del aparato. Por eso, la concentración mínima que puede ser medida por el equipo es del orden de $1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^3$.

Referencias

- [1] K. Oda., Y. Kiyota. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996):2361-2364.
- [2] A. Chin., B. C. Lin., W. J. Chen. *Appl Phys. Lett.* 69, N° 11 (1996): 1617-1619.
- [3] J. F. Zeigler., J. P. Biersach. “The Stopping and Range of Ions in Matter”. Yorktown, New York, 1998.
- [4] G. Carter., W. A. Grant. “Ion Implantation of Semiconductors”. Conferencia London (1976).
- [5] J. Lindhard., A. Winter. *Phys. Rev.* 34 (1964):1.
- [6] J. Lindhard., M. Scharff. *Phys. Rev.* 124 (1961):128.
- [7] L. Northcliffe., H. Schilling. *Nuclear Data Tables A* (1968).
- [8] G. Dearnaly., P. D. Good. “Ion Implantation Equipment and Techniques”. Eds. Mckenna, North Holland, Amsterdam (1981).
- [9] T. M. Lin., G. Oldhan. *IEEE. Elect. Dev. Lett.* 8 (1984): 299.
- [10] M. M. Faye., J. Beauvillain., P. Salles., L. Laânab., A. Yahia., A. Martinez., A. Claverie. *J. Appl. Phys.* 72 (1992): 5117.
- [11] M. M. Faye., L. Laânab., J. Beauvillain., C. Vieu., G. Benssayag., A. Claverie. *Matter. Res. Soc. Symp. Microcryst. Semicond* (1992).
- [12] F. Marou., A. Claverie., P. Salles., A. Martinez. *Phys.Rev. B* 55 (1991): 655.
- [13] R. J. Schrentkamp., J. S. Custer., V. Raineri., W. X. Lu., J. R. Liegting., F. W. Sares., K. T. Jansen., P. F. Vander., E Kain. *Mat. Scien. and. Eng. B12* (1992): 307.
- [14] Y. M. Kin., G. Q. Lo., D. L. Kwong. H. H. Tseng. R. Han. *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989): 22-27.
- [15] K. B. Winterbon. *Rad. Effects.* 13 (1972): 215.
- [16] R. W. Cohen., P. Haasen., E. J. Kramer., V. C. H. Weinhem. “Characterization of materials part I”. *Materials Science and Technology* (1992).
- [17] A. Romano., J. Vanhellefont., H. Bender., J. R. Morante “ A fast Preparation Technique for High Quality Plan View and Cross-Section TEM Specimens of Semiconducting Mterials” *Ultramicroscopy* 31 (1989): 183.