

**Sumario**

SUMARIO.....	48
3.1.OBTENCIÓN DEL SILICIO POR DEPÓSITO QUÍMICO DEL VAPOR (CVD).....	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 °C.....	55
3.1.3.1.Figuras de polos .....	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°C. ....	70
3.1.4.1.Figuras de polos. ....	70
3.1.4.2.Curvas rocking.....	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



En este capítulo se ha estudiado el crecimiento epitaxial de Si sobre sustrato de Si (001) mediante Depósito Químico del Vapor a baja presión utilizando silano ( $\text{SiH}_4$ ) como gas precursor y hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) como gas portador, y mediante crecimiento Epitaxial en Fase Sólida a partir de la recristalización de capas amorfas de Si producidas por bombardeo iónico. Para la caracterización morfológica y estructural de las capas, se han utilizado las técnicas de SEM, DRX (curvas rocking), y XTEM.

La presentación de los resultados se hace en dos partes: capas amorfas policristalinas y/o monocristalinas obtenidas a partir del Depósito Químico del Vapor a baja presión y bajas temperaturas usando silano, y las obtenidas a partir de la recristalización en fase sólida (*SPE*) de capas amorfizadas por bombardeo iónico.

### **3.1. Obtención del Silicio por Depósito Químico del vapor (CVD).**

El crecimiento de capas epitaxiales de Si a bajas temperaturas involucra el uso de técnicas de deposición como la Epitaxia de Haz Molecular (*MBE*) [1], el Depósito Químico del Vapor a baja Presión (*LPCVD*) [2] o el Depósito Químico del Vapor por plasma (*PECVD*) [3]. Todas estas técnicas pueden ser efectivas en la producción de un material de calidad.

Un aspecto fundamental es la limpieza del reactor, ya que la humedad residual en el reactor y el oxígeno pueden reaccionar con la superficie del Silicio para formar óxido durante el crecimiento y degradar el material epitaxial. La presencia de impurezas de oxígeno es una fuente importante para la nucleación de dislocaciones en el interior del material.

Tsaur *et al.* [4] han realizado la homoepitaxia del silicio por *LPCVD* y han encontrado que a partir de un proceso de limpieza convencional del sustrato Si (100) previo a la deposición, se han formado capas parcialmente policristalinas después de un recocido a  $1150^\circ\text{C}$ . Natsuaki *et al.* [5] usando el mismo proceso han obtenido con éxito capas epitaxiales finas después de una implantación iónica con As y un recocido posterior a  $1150^\circ\text{C}$ .

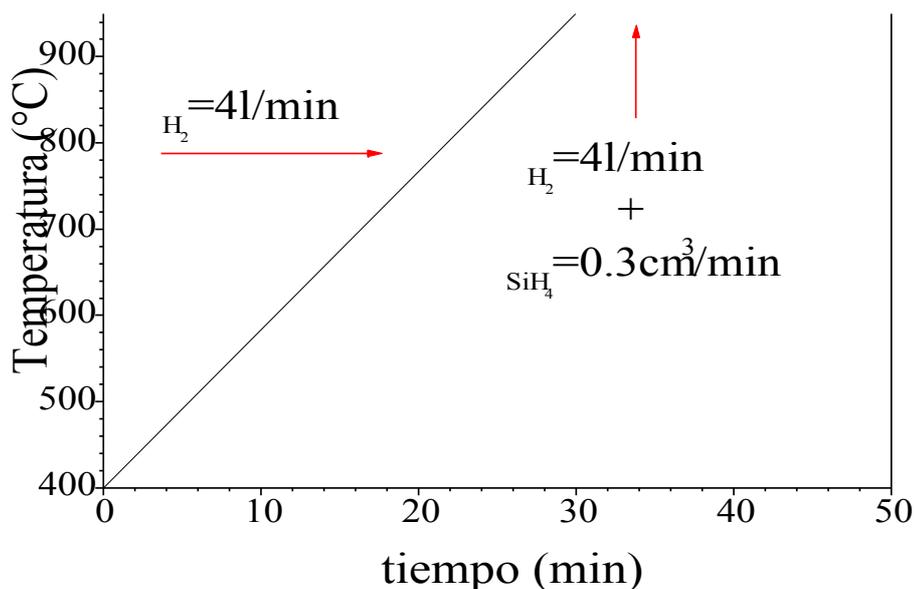
Debido a la importancia de estos aspectos, en el apartado 3.1.1 detallamos el proceso de limpieza del óxido nativo utilizado en nuestro caso.

#### **3.1.1. Condiciones de deposición de las capas.**

En el presente trabajo se han crecido capas de silicio sobre sustrato de Si (001) mediante *LPCVD*, utilizando  $\text{SiH}_4$  y  $\text{H}_2$  como precursores. El rango de temperaturas

estudiado abarca desde 530°C hasta 800°C. La presión total del reactor varía entre 220-400 mtorr en función del flujo total de H<sub>2</sub> utilizado.

Como etapa previa al proceso de deposición las obleas de silicio se someten a un tratamiento químico en húmedo (ver capítulo 2), después se colocan dentro del reactor y se aumenta la temperatura. Durante la subida en temperatura del horno hasta los 950°C se realiza un *etching* usando un flujo elevado de hidrógeno, del orden de 4 l/min. Cuando el horno alcanza los 950°C se deja pasar un flujo muy bajo de silano, del orden de 0.3 sccm, durante 5 min, con el fin de realizar una limpieza más efectiva del óxido superficial y al mismo tiempo evitar la formación de *etch pits* en la superficie [6]. Posteriormente se baja la temperatura del horno a la temperatura de trabajo para realizar la deposición. Aumentando la presión total de hidrógeno durante el proceso de limpieza, se consigue reducir la presión parcial de impurezas oxidantes, de forma que la capacidad de eliminación del óxido por parte de hidrógeno supera el poder oxidante de las impurezas de la atmósfera. La figura 3.1 es una representación gráfica del proceso de ataque con hidrógeno adoptado en todos los procesos de deposición realizados.



**Figura 3.1:** Proceso de limpieza de las obleas antes de la deposición

La tabla 3.1, resume las condiciones de deposición utilizadas para crecer las capas y incluye también los valores de espesores medidos por *SEM* en sección transversal y el cálculo de la velocidad de crecimiento de las capas, asumiendo que ésta sea lineal.

Muestras	T (°C)	H <sub>2</sub> (slm)	SiH <sub>4</sub> (sccm)	t (min)	P (Torr)	Espesor ( nm)	Velocidad (Å/min)
Si -1	550	1	10	60	0.43	900	150
Si -2	530	1	5	40	0.4	800	200
Si - 3	600	0.4	10	30	0.21	319	106
Si - 4	630	0.4	10	30	0.229	345	115
Si - 5	660	0.4	10	30	0.229	370	123
Si - 6	630	1	10	15	0.449	570	380
Si - 7	660	0.4	2.5	90	0.221	519	57
Si - 8	700	1	10	15	0.451	460	306
Si - 9	600	1	2.5	90	0.442	445	49
Si-10	630	1	1.5	75	0.439	750	100
Si11	800	0.4	2.5	60	0.230	630	105
Si-12	750	0.4	2.5	75	0.220	742	98
Si-13	730	0.4	2.5	90	0.218	750	83
Si-14	700	0.4	2.5	110	0.214	577	52

**Tabla 3.1:** Condiciones experimentales de deposición de las capas.

### 3.1.2. Cinética de Crecimiento.

La preparación de estas muestras ha permitido analizar el efecto de las condiciones experimentales sobre la cristalinidad de los depósitos, sobre todo el efecto de la temperatura y del flujo de los precursores en favorecer un crecimiento orientado de las capas de Si copiando el del sustrato. El tratamiento con H<sub>2</sub> se ha realizado a una presión de 34 Torr, superior a la presión de deposición de las capas.

La fuente precursora en la deposición de Si por CVD es la molécula de SiH<sub>4</sub>. Esta molécula se descompone sobre la superficie formando enlaces en el sustrato tipo Si-Si

y H-Si. En contraste, cuando un átomo de Si crece sobre substrato de Si a partir de un fundido, se forman enlaces Si-Si, y al mismo tiempo se crean enlaces libres (*dangling bonds*). Utilizando silano, todos los enlaces libres, están saturados con hidrógeno. Para que el crecimiento avance, los átomos de H deben desorber (*Desorb*). Las correspondientes reacciones de desadsorción de hidrógeno son [7]:



Esta reacción se llama “*cross-linking reaction*” en el crecimiento de Si amorfo [8], y puede representar tanto las reacciones de desadsorción del di-hidrido SiH<sub>2</sub> como del mono-hidrido SiH.

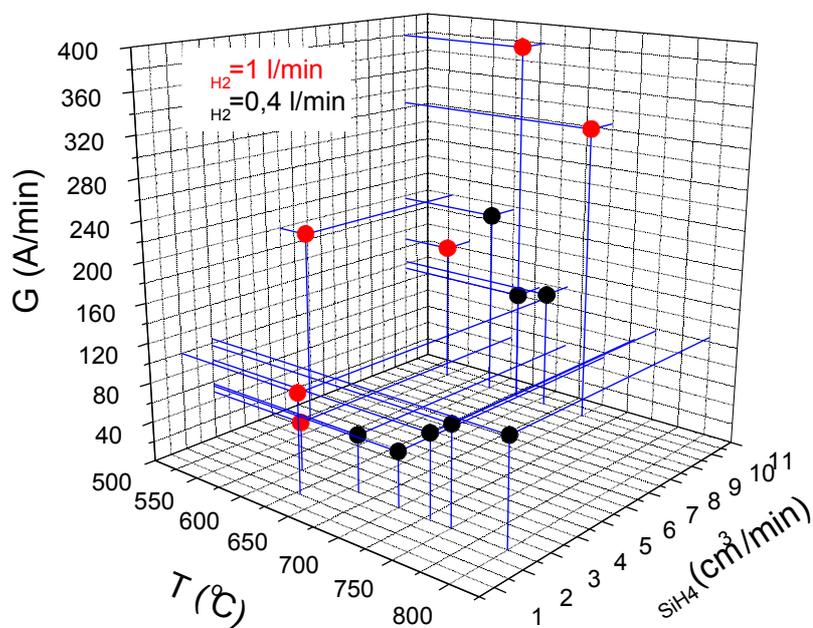


Estas reacciones son las dominantes durante el proceso de desadsorción de hidrógeno [9].

En la figura 3.2 puede verse en un gráfico 3D la evolución de la velocidad de crecimiento en función del flujo de silano y de la temperatura, para los dos grupos de muestras con diferentes flujos de H<sub>2</sub>. La velocidad de crecimiento de las capas aumenta con la temperatura y con el flujo de H<sub>2</sub> y SiH<sub>4</sub> en la gama de presiones utilizadas. Es notable la variación de la velocidad de crecimiento (G) de las capas en función de la temperatura para muestras depositadas bajo las mismas condiciones de flujo de precursores (Si-3, Si-4 y Si-5). En segundo lugar, es importante señalar que en las capas crecidas bajo las mismas condiciones de temperatura y flujo de SiH<sub>4</sub>, al aumentar el flujo de H<sub>2</sub> (0.4 l/min), aumenta la velocidad de crecimiento (muestras Si-4 y Si-6). Este comportamiento es sorprendente ya que el uso de flujos elevados de H<sub>2</sub> satura más la superficie con hidrógeno y por lo tanto la incorporación de adátomos de Si es más lenta. Es probable, que la causa de esta irregularidad provenga de la presencia de óxido nativo en los primeros instantes de crecimiento. El uso de flujos de hidrógeno elevados facilita la limpieza del óxido y por tanto existe una mayor superficie de adsorción de Si (001) donde los átomos de Si pueden incorporarse. Es bien sabido que el crecimiento de Si es altamente selectivo y por tanto la velocidad de crecimiento sobre Si es muy superior a la velocidad de crecimiento sobre óxido. Este comportamiento se confirma al observar que la temperatura de epitaxia con flujos de H<sub>2</sub> de 1l/min es inferior (T= 600°C) a la requerida con flujos de H<sub>2</sub> de 0,4 l/min (T= 750°C). Así pues, al ser menos

efectiva la limpieza del óxido, el crecimiento de la capa de Si contiene un número importante de defectos. De hecho, el origen de las maclas que se comenta más adelante proviene probablemente de esta limpieza superficial incompleta.

En tercer lugar, como era también previsible, se ha visto que la reducción del flujo de  $\text{SiH}_4$  (10 2.5 sccm) permite disminuir la velocidad de crecimiento de las capas (muestras Si-5 y Si-7).



Desde el punto de vista de calidad cristalina del depósito, se ha demostrado que la temperatura mínima a la que se puede llevar a cabo el crecimiento epitaxial de Si a partir de  $\text{SiH}_4$ , depende fuertemente del ambiente y de la presión de deposición. Chiang y Looney [10] reportaron que esta temperatura podría ser inferior a  $800^\circ\text{C}$  en un ambiente inerte. Duchemin *et al.* [11] han estudiado la dependencia de la temperatura mínima del crecimiento epitaxial en función de la presión de  $\text{H}_2$ . Cuando la presión de  $\text{H}_2$  decrece de 760 a 10 Torr, la temperatura mínima se ve reducida de  $950$  a  $800^\circ\text{C}$ . La reducción de la presión de  $\text{H}_2$  provee la mejora del crecimiento epitaxial del material. Si la velocidad de crecimiento se reduce, la temperatura del crecimiento epitaxial puede ser tan baja como del orden de  $425^\circ\text{C}$  [12]. Hasta ahora, la temperatura más baja se alcanza utilizando UHV-CVD, visto que en los reactores convencionales siempre hay tendencia a que aparezca óxido nativo en la superficie. Éste sólo desorbe a altas temperaturas. Una vez la superficie está limpia, la desadsorción del hidrógeno llega a ser el factor límite del crecimiento epitaxial. En nuestro caso, la temperatura mínima del crecimiento epitaxial ha sido del orden de  $600^\circ\text{C}$ , que está dentro del rango de temperaturas reportado en la literatura

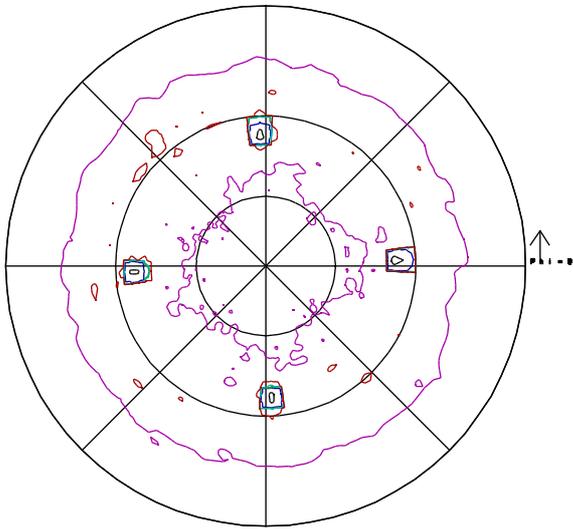
### 3.1.3. Caracterización de las muestras crecidas a $T \leq 700^\circ\text{C}$ .

#### 3.1.3.1. Figuras de polos

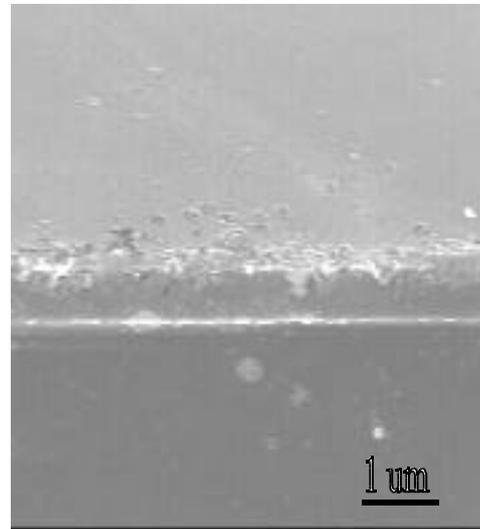
En los difractogramas convencionales  $\theta/2$  de las muestras Si-1 y Si-2 ( $2\theta$  entre  $20$ - $60^\circ$ ), no se aprecia la presencia de picos de difracción, lo que puede indicar el bajo grado de ordenamiento cristalino de las muestras. Estas muestras han sido depositadas a temperaturas entre  $530^\circ\text{C}$ - $550^\circ\text{C}$  utilizando flujos de precursores elevados ( $1\text{l/min}$  de  $\text{H}_2$ ,  $(5\text{-}10\text{ cm}^3/\text{min})$  de  $\text{SiH}_4$ ).

La figura 3.3 muestra la figura de polo de la reflexión (111), que representa la distribución de la intensidad en función de los ángulos  $\phi$  y  $\psi$ .  $\phi$  es el ángulo que forman los planos difractantes con la superficie de la muestra (ángulo de inclinación) y  $\psi$  es un ángulo de rotación respecto a la dirección normal a la superficie de la muestra ( $\theta$  ángulo de rotación). Se constata la presencia de cuatro polos a  $\phi = 52.5^\circ$  y  $\psi = 2.5, 90, 180$  y  $270^\circ$ , que corresponden a los planos (004) paralelos a la superficie, ya que el ángulo entre los planos (111) y (004) en una estructura cúbica es de  $54.4^\circ$  (ver capítulo 2, tabla 2.1). Estos polos provienen, al menos mayoritariamente, de la contribución del substrato monocristalino de Si. La figura 3.4 es una fotografía de SEM, que muestra un corte transversal de la muestra Si-2. La intercara entre la capa crecida y el substrato es

bastante lisa, libre de defectos y no se aprecia ningún tipo de estructura. A partir de la información aportada por el análisis de las muestras por RX y por SEM se puede concluir que los depósitos obtenidos a bajas temperaturas ( $T < 600^{\circ}\text{C}$ ) tienen una baja ordenación cristalina.



**Figura 3.3:** Figura de Polo de la muestra Si-2

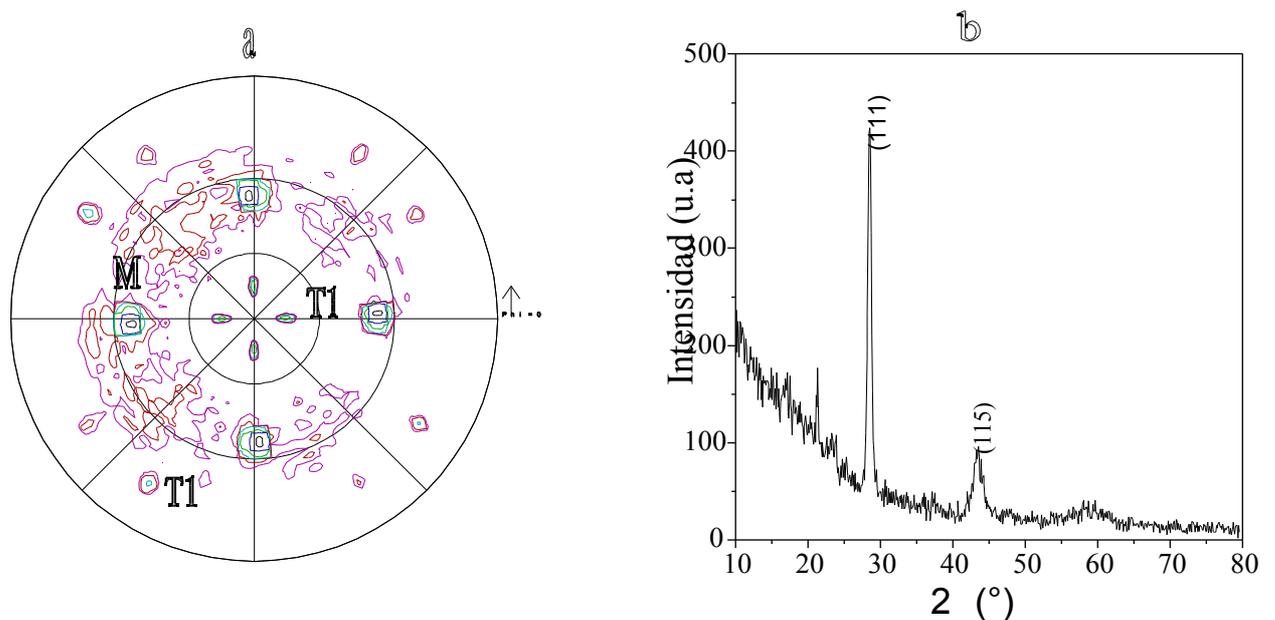


**Figura 3.4:** Microfotografía de SEM, que muestra un corte transversal de la capa depositada Si-2

De igual manera, se han determinado las figuras de polo de la reflexión (111) de las muestras depositadas a temperatura  $600^{\circ}\text{C}$ . En la figura 3.5.a, que representa la figura de polo (111) de la muestra Si-3, se puede ver que hay una gran diferencia con respecto a las crecidas a bajas temperaturas. En este caso tenemos unos polos a unas posiciones angulares bien definidas, que reflejan una orientación de los dominios cristalinos en el plano de la capa. Los cuatro polos a  $\theta = 54^{\circ}$  y  $\phi = 0, 90, 180$  y  $270^{\circ}$ , denominados M provienen mayoritariamente de la contribución del sustrato, aunque hay una contribución de la capa orientada epitaxialmente con el sustrato. Se observa también, la presencia de polos (111) a  $\theta = 14.6^{\circ}$  y  $\phi = 0, 90, 180$  y  $270^{\circ}$ , denominados  $T_1$ . Estos polos corresponden a una textura maclada  $\{221\}$  producida por micromaclas a lo largo de la dirección  $\{111\}$ . Existe también un segundo orden  $T_2$ , que son los polos producidos por maclas formadas dentro de maclas. Estas texturas han sido observadas en otros trabajos, como por ejemplo, crecimiento de Si sobre  $\text{SiO}_2$  por *Lateral solid Phase Epitaxy* (L-SPE) [13].

La figura 3.5.b muestra el difractograma convencional  $\omega/2$  de la misma muestra, tomado en las condiciones de  $\theta = 14.6^{\circ}$  y  $\phi = 0^{\circ}$ . Además del pico esperado de la reflexión (111) se ve la presencia de otro pico a  $2\theta$  igual  $43.2^{\circ}$  indexado como reflexión

(115). Este pico está producido por la difracción correspondiente a la longitud de onda mitad, es decir cuando el monocromador (en este caso grafito) tiene reflexiones de segundo orden lo suficientemente intensas deja pasar radiaciones con longitud de onda mitad; y por lo tanto las reflexiones producidas por esta longitud ( $\lambda/2$ ) se pueden indexar como la mitad de una reflexión no prohibida. En medidas similares de  $\omega = 15^\circ$  y  $\phi = 0^\circ$  de las otras muestras, se ha tomado la precaución de utilizar un filtro de *Nickel* para evitar la aparición de reflexiones producidas por longitud de onda mitad como es el caso de la reflexión (115).

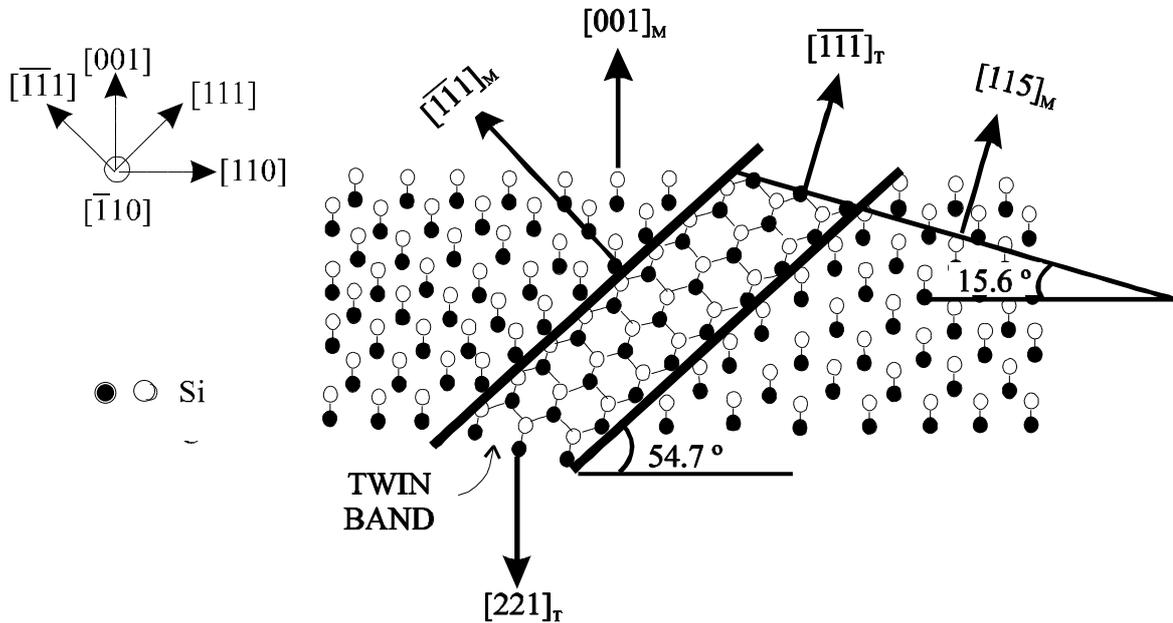


**Figura.3.5:** (a) Figura de polo de la muestra Si-3. (b) Difractograma  $\omega/2$  de la misma muestra en las condiciones de  $\phi = 0^\circ$ , y  $\omega = 14.6^\circ$ .

La ley de maclas transforma los planos (001) de la matriz en planos (221) en la zona maclada, de manera que los planos paralelos a la superficie son los (221) de la red maclada. Por eso se habló de textura {221}. De otra parte, los planos {115} de la matriz que forman aproximadamente  $15^\circ$  con la superficie, pasan a ser planos  $\{-1,-1,-1\}$  en la zona maclada, lo que se manifiesta a  $15^\circ$  en la figura de polos de los planos {111}. Así, los máximos de intensidad de la figura de polo de la muestra Si-3 se explican con que la muestra ha crecido con orientación en el plano del sustrato pero mayoritariamente maclada.

La figura 3.6, representa la sección de un cristal de Si orientado (001) con una macla de primer orden en los planos  $\{-1-11\}$ . Las líneas que marcan la frontera de la macla en la figura 3.6, coinciden con la dirección  $[-1-1-2]_M$  o bien  $[112]_T$ . Esta dirección es el eje de

la macla, ya que el maclado consiste en una rotación de 180° entorno el eje constituido por  $[-1-12]_M$  o, de forma equivalente, consiste en una reflexión respecto el plano de la macla formado por las direcciones  $[-1-12]$  y  $[-110]$ .



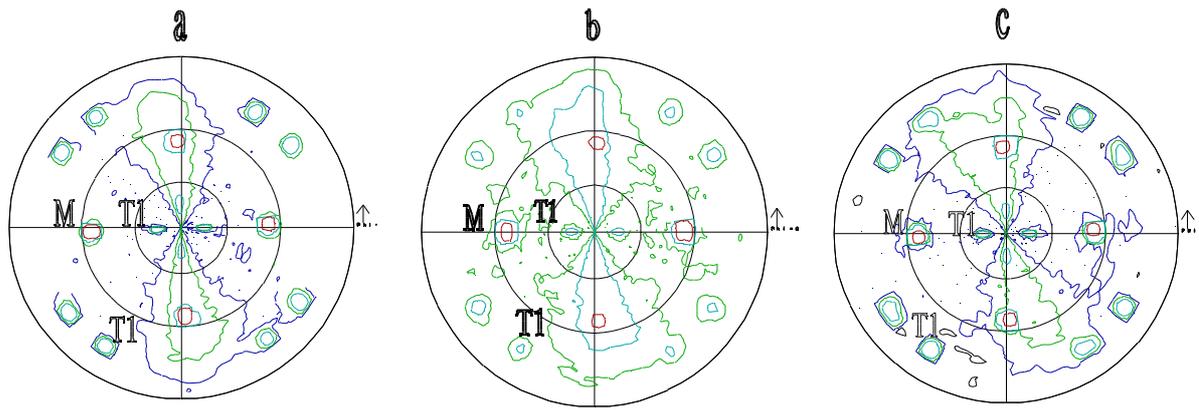
**Figura 3.6:** Representación esquemática de la matriz de un cristal orientado [001] con la inclusión de una banda maclada en los planos  $\{-1-11\}$ .

Por consideraciones energéticas, la falta de apilamiento más probable durante el crecimiento de una capa a partir del vapor es la macla. La secuencia de apilamiento en la dirección  $[-1-11]$  cuando se forma una macla es ABC\BACBAC... La micromacla más pequeña posible tiene una secuencia de apilamiento, ABC\BACBA\BCABC..., es decir, debe contener una secuencia CBA que es la ordenación cúbica. Una micromacla contiene como mínimo 5 planos atómicos y por lo tanto su espesor es de unos 12.5 Å.

La intercara de la macla sólo implica un desorden a nivel de los primeros vecinos.

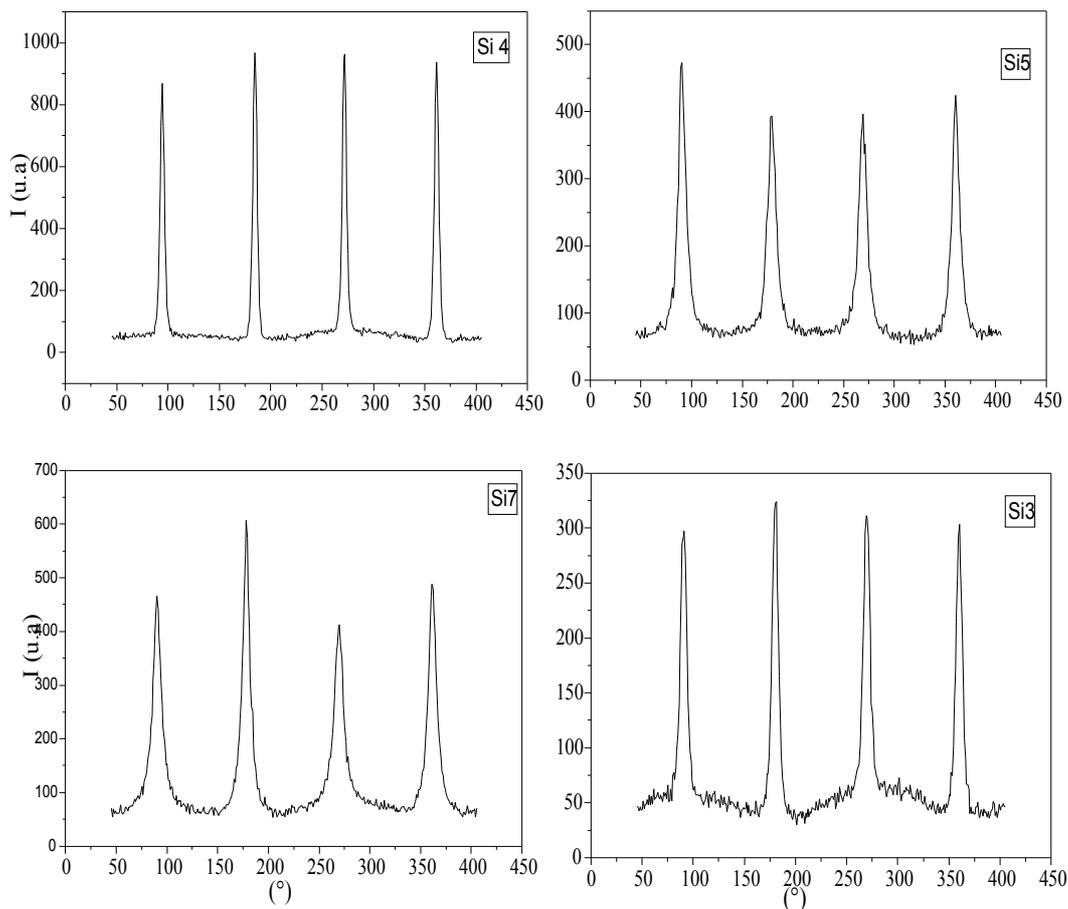
La figura 3.7, pone en evidencia las figuras de polo de la reflexión (111) de las capas de Si crecidas a temperatura entre 630-700°C y a flujo elevado de silano de 10 sccm. Las figuras obtenidas son similares a la figura de polo de la muestra Si-3.

Una vez más se pueden distinguir los polos de difracción de la matriz orientada epitaxialmente con el substrato (M), y los polos  $T_1$  a  $\theta = 15^\circ$  aproximadamente y  $\phi = 0, 90, 180$  y  $270$ . La textura de las capas no se ve afectada por la variación de la temperatura. En las distintas muestras, la capa está orientada epitaxialmente con el substrato, con la presencia de textura  $\{221\}$  debido a que una parte importante del material está maclado.



**Figura.3.7:** Figuras de polo de planos  $\{111\}$ . (a) Muestra Si-4 depositada a  $T= 630^{\circ}\text{C}$ . (b) Muestra Si-5 a  $T=660^{\circ}\text{C}$ . (c) Muestra Si-8 a  $T= 700^{\circ}\text{C}$ .

Para determinar con exactitud las anchuras de los polos hemos efectuado un  $\omega$  scan a  $\theta = 15^{\circ}$ . En estas figuras se observa una diferencia importante entre las anchuras a media altura ( $FWHM$ ) de las distintas muestras (ver figura 3.8).



**Figura .3.8:**  $\omega$  scan de las muestras Si-3, Si-4, Si-5 y Si-7 a  $\theta = 15^{\circ}$ .

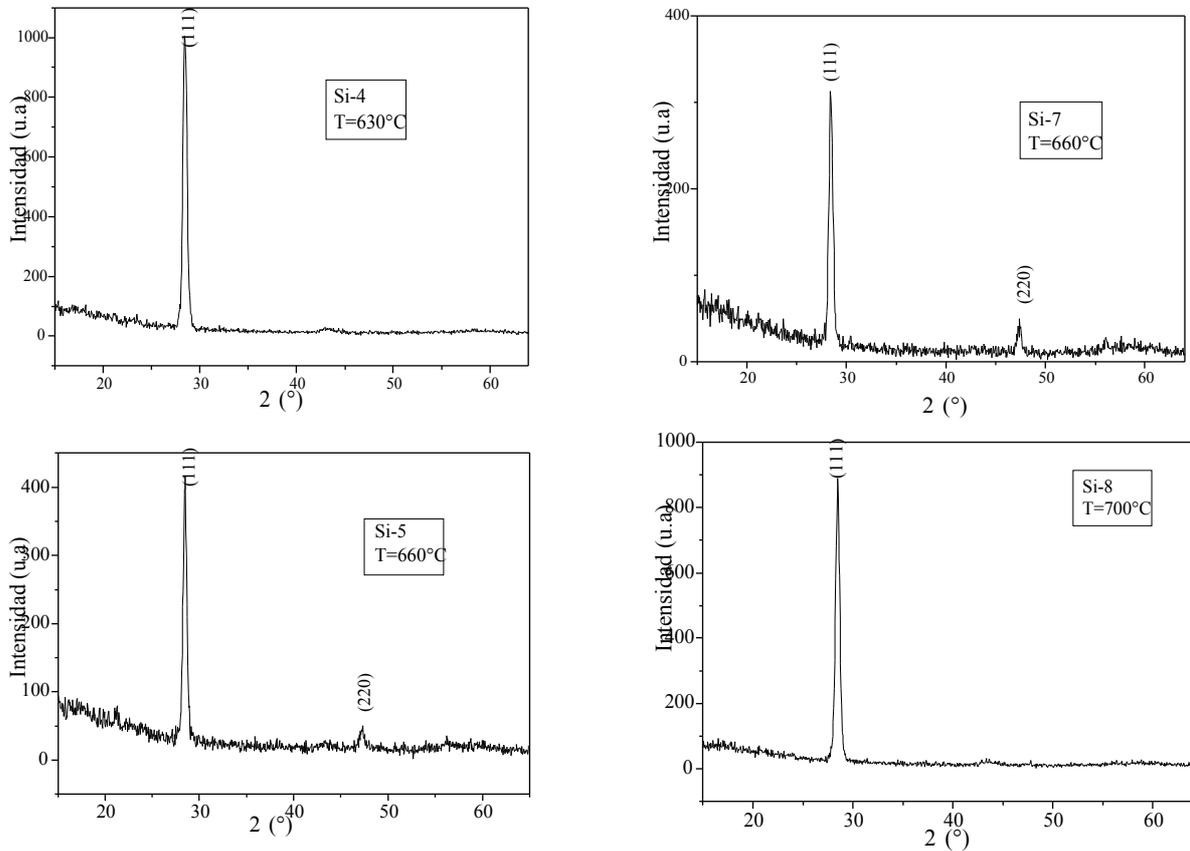
Los valores de *FWHM* de los cuatro polos están resumidos en la tabla 3.2. Un menor valor de la anchura a media altura está relacionado con una menor desorientación de los planos {111} del material maclado con respecto a su orientación ideal. La menor desorientación de los planos {111} la experimenta la capa Si-4, porque es la que tiene el valor de *FWHM* más pequeño (del orden de 6705 arcsec).

Muestras	FWHM (°) = 0°	FWHM (°) = 90°	FWHM (°) = 180°	FWHM (°) = 270°
Si-3	3.3	4.3	3.26	7.6
Si-4	1.8	2	1.7	1.95
Si-5	6.9	7.2	8.5	8.1
Si7	5.9	7.4	5.5	8.01

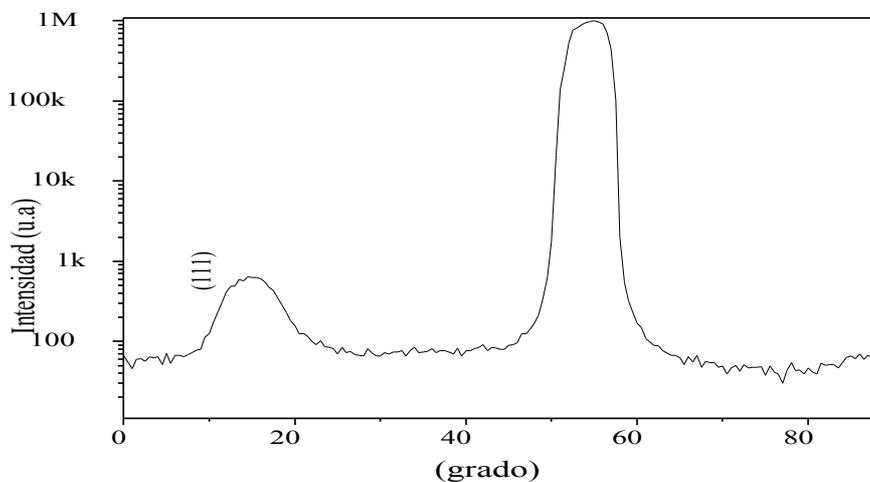
**Tabla 3.2:** *FWHM* determinados a partir de las curvas  $\omega$  scan de las muestras Si depositadas sobre Si (001).

La figura 3.9, muestra los difractogramas  $\omega/2$  de las muestras Si-4, Si-5, Si-7 y Si-8 medidos en las condiciones de  $\omega = 15^\circ$  y  $\omega = 0^\circ$ . Se observa que todas ellas han crecido con orientación en el plano del sustrato y que algunas están más macladas que otras. En los patrones de difracción de las muestras Si-5 y Si-7 depositadas a la misma temperatura y flujos de silano de  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$  y  $2.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ , respectivamente, se constata, además del pico esperado de la reflexión (111), un segundo pico en la posición angular  $47.4^\circ$  que corresponde a la reflexión (220). La presencia de este pico puede deberse también a la existencia de maclas en estas capas, ya que en la zona maclada los planos {220} forman  $19^\circ$  con los {221}. A continuación se han medido los patrones de difracción  $\omega/2$  de las muestras Si-5 y Si-7 en las condiciones de  $\omega = 19^\circ$  y  $\omega = 0^\circ$ ; la curva no está representada aquí. En ambos difractogramas ( $\omega = 15-19^\circ$  y  $\omega = 0^\circ$ ) se aprecia que los planos que difractan son los (111) y (220), lo único que cambia es la relación de intensidades porque dependiendo del ángulo de inclinación favorecemos más una reflexión u otra. La figura 3.10, pone en evidencia el  $\omega$  scan de la muestra Si-5 donde se ve la presencia de dos picos de los planos {111} en las posiciones angulares de  $15^\circ$  y  $54.4^\circ$  y que corresponden respectivamente a la fase maclada y a la del material crecido con una relación epitaxial con respecto al sustrato. Es importante señalar que el pico de los planos {111} correspondiente al material maclado es relativamente ancho (*FWHM*  $6.1^\circ$ ), este valor elevado de la anchura a media altura significa que podemos

ver orientaciones ligeramente desviadas en un difractograma medido para esta orientación, por eso observamos la reflexión (220) en el patrón de difracción medido a  $\theta = 15^\circ$ , además del pico (111) esperado para esta orientación. También es importante notar que la señal producida por el material maclado es 1000 veces menor que el sustrato.



**Figura.3.9:** Patrones de difracción  $\omega/2$  de las muestras Si-4, Si-5, Si-7 y Si-8 en las condiciones de  $\theta = 15^\circ$  y  $\phi = 0^\circ$ .



**Figura.3.10:** scan de la reflexión (111) de la muestra Si-5