

3.2. Obtención del silicio mediante crecimiento epitaxial en fase sólida (SPE).

Se ha analizado el crecimiento epitaxial de capas amorfas producidas por bombardeo iónico. Estudios precedentes [15] mostraron que la velocidad del crecimiento epitaxial está activada térmicamente según una ley de Arrhenius. Además, la calidad de la capa cristalizada depende de la velocidad de crecimiento. Los estudios de relajación estructural en a-Si [16-18] han proporcionado una información valiosa sobre los cambios estructurales que pueden ocurrir en paralelo con el crecimiento epitaxial en fase sólida. Se ha mostrado también que la velocidad de crecimiento de SPE y la calidad de la capa cristalizada depende fuertemente de la orientación del sustrato [19]; por ejemplo la velocidad de crecimiento de SPE en sustratos orientados (100) es aproximadamente 25 veces mayor que la observada en sustratos orientados (111). En el caso de sustratos orientados (111) la velocidad de crecimiento es constante sobre los primeros 1000Å de crecimiento y decrece rápidamente, y por lo tanto la cristalización de la capa está acompañada por la formación de defectos como maclas y faltas de apilamiento.

En este apartado vamos a presentar los resultados obtenidos, haciendo especial énfasis en la caracterización del proceso de crecimiento y calidad de las capas en función de que el tratamiento térmico se realice en hornos convencionales o en hornos de recocido rápido

3.2.1. Condiciones de formación del material.

La formación de capas amorfas por implantación iónica requiere interacción de iones energéticos (30 keV- 5 MeV) con los átomos del sustrato monocristalino. Se crea un desorden cuando el ion incidente transfiere suficiente energía al átomo del blanco para desplazarlo de su sitio en la red. Daño adicional ocurre como consecuencia de colisiones en cascada creados cuando el átomo desplazado sufre múltiples colisiones con otros átomos de la red. Cuando la masa y el flujo de iones incidentes son lo suficientemente elevados, la colisión en cascada produce una superposición de zonas desordenadas las cuales eventualmente resultan en la formación de una capa amorfa continua en la región implantada. La creación de capas amorfas puras se lleva a cabo con la introducción del mismo ion que el sustrato monocristalino, por ejemplo para amorfizar el sustrato de silicio se utiliza $^{28}\text{Si}^+$. Además, utilizando corrientes menores de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y manteniendo la muestra a bajas temperaturas (del orden de 77 K) se puede minimizar el recocido de la capa amorfizada debido al calentamiento de la muestra por el haz de iones. En el caso de implantación con iones pesados, el fenómeno de cascadas anteriormente descrito puede conducir a una acumulación de defectos de irradiación y a

la creación de una capa amorfa. Así, a partir de una cierta dosis, llamada dosis mínima de amorfización, se forman en el cristal capas amorfas enterradas a una profundidad que depende de la masa y de la energía del ion. Para dosis más elevada, la capa amorfa se va extendiendo hacia la superficie; si la dosis es suficiente para que la capa amorfa se extienda completamente a la superficie, hablamos entonces de capas amorfas continuas. Utilizando fuentes de iones de alta pureza y aceleradores iónicos de MV es posible producir capas amorfas a-Si continuas de espesores $> 5 \mu\text{m}$ y una concentración de impurezas por debajo de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, detección límite por SIMS [20, 21]. Para la formación de capas amorfas con una distribución de daño uniforme, se requiere el uso de implantaciones sucesivas a diferentes energías y dosis [22].

En nuestro caso las condiciones de energía y dosis utilizadas para formar una capa amorfa de silicio han sido de 180 keV y de $5 \times 10^{15} \text{ ion/cm}^2$ a temperatura de nitrógeno líquido. En estas condiciones la simulación Trim da un valor de la capa amorfa de alrededor de 3000Å [23]. Las muestras obtenidas en estas condiciones serán denominadas por la letra A.

3.2.2. Recristalización de la capa amorfa y crecimiento epitaxial en fase sólida mediante tratamientos térmicos.

Con el objetivo de recuperar la configuración tetraédrica ordenada de la fase cristalina, se han efectuado varios tratamientos térmicos en hornos de recocido convencionales (FA) y hornos de recocido térmico rápido (RTA). Para recocidos a temperaturas entre 600-650 °C, se consigue la epitaxia en fase sólida del silicio amorfizado. Esta recristalización arranca de la intercara c/a y se produce por incorporación de los átomos individuales plano por plano de la fase amorfa a la fase cristalina.

3.2.3. Epitaxia en fase sólida del silicio mediante FA.

La muestra A, se sometió a diferentes tratamientos térmicos en hornos convencionales a temperaturas de 650 y 700 °C, tiempo de recocido de $t = 60 \text{ min}$ y en atmósfera de nitrógeno $\text{N}_2=4\text{l/min}$; en ambos casos, la rampa de temperatura es de 20 min. Las muestras han sido analizadas por DRX y TEM.

3.2.3.1. Curvas *rocking*

La figura 3.25, pone en evidencia las curvas *rocking* de la muestra A *as-implanted* y recocida a temperatura $T=650^\circ\text{C}$ y $T=700^\circ\text{C}$ durante una hora en FA.

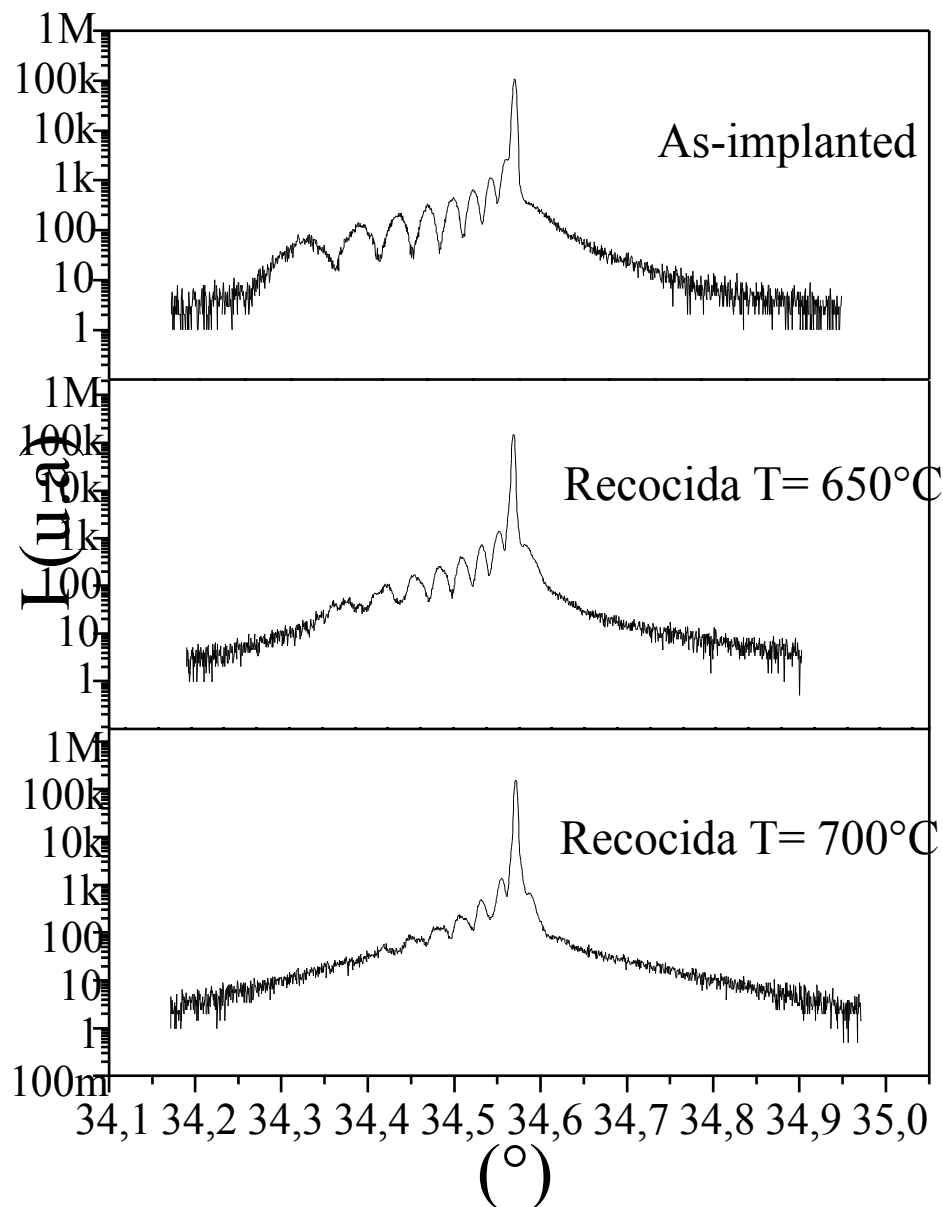


Figura 3.25: Curvas *rocking* de la muestra A *as implanted* y recocidos a $T=650^\circ\text{C}$ y $T=700^\circ\text{C}$ durante 1h en hornos convencionales.

Es importante señalar la presencia de franjas de interferencia en la zona de bajos ángulos respecto al pico de sustrato, que indican que la capa amorfizada no ha llegado a la superficie, y por tanto se trata de una capa enterrada [24]. Estas franjas son bastante definidas e intensas en el caso de la muestra *as-implanted*. A medida que vamos subiendo la temperatura de recocido, se constata que la intensidad de las franjas de interferencia disminuye y a temperaturas de recocido del orden de 700°C estas franjas

son aún más débiles. La presencia de las franjas de interferencia está relacionada con la presencia del silicio con parámetro de red diferente, o sea el parámetro de red de la componente perpendicular es distinto debido al exceso de silicio intersticial en la zona. También, estas franjas, se pueden relacionar con el hecho de formar una capa amorfa enterrada con un espesor notable. Alrededor de las intercaras amorfo cristal (a/c) obtenidas, existen zonas muy tensionadas. La interferencia de los rayos X con estas zonas resulta en la aparición de estas franjas. Su intensidad se ve reducida a temperaturas altas, debido a que a estas temperaturas favorecemos la recombinación de los intersticiales de silicio en exceso.

3.2.4. Epitaxia en fase sólida del silicio mediante RTA.

Tratamientos térmicos a temperaturas similares que las utilizadas anteriormente para recristalizar el silicio por epitaxia en fase sólida se han realizado en hornos de recocido térmico rápido (RTA). La diferencia entre los recocidos realizados en RTA y FA, se fundamenta en que en el primer proceso la subida de la temperatura es muy rápida (del orden de unos pocos segundos) y el tiempo de recocido también es corto, lo que permite limitar los fenómenos de difusión y por lo tanto se evita el ensanchamiento de la capa. Los recocidos de la muestra A en RTA se realizaron a temperaturas $T= 600$, $T= 650^{\circ}\text{C}$ en un tiempo de 30 segundos y en atmósfera nitrógeno con un flujo, $\text{N}_2= 4\text{l/min}$. Las muestras se han analizado por DRX (curvas *rocking*) y por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

3.2.4.1. DRX - Curvas *rocking*.

Se han medido curvas *rocking* alrededor de la reflexión (004) de la muestra A *as implanted* y después de los recocidos realizados a temperaturas de 600 y 650°C. La figura 3.26, muestra las curvas correspondientes a cada una de ellas, medidas en las mismas condiciones.

Al comparar esta figura con la figura 3.25, se obtiene que realizando recocidos tanto en FA como RTA las curvas *rocking* presentan franjas de interferencias en el lado de bajos ángulos respecto al pico del sustrato. En el caso de los recocidos en RTA, también se observa una disminución de la intensidad de las franjas al aumentar la temperatura de recocido, si bien esta disminución no es tan acusada como después del tratamiento en hornos FA. Además, se aprecia un desdoblamiento del pico que proviene de la señal del sustrato y la de la capa de silicio crecida por *SPE*. También, hay que anotar que la base

del pico es ancha: Considerando que la intensidad es proporcional al grosor y que la capa formada de Si es delgada, se espera que el pico de la capa sea más ancho en comparación con el del sustrato.

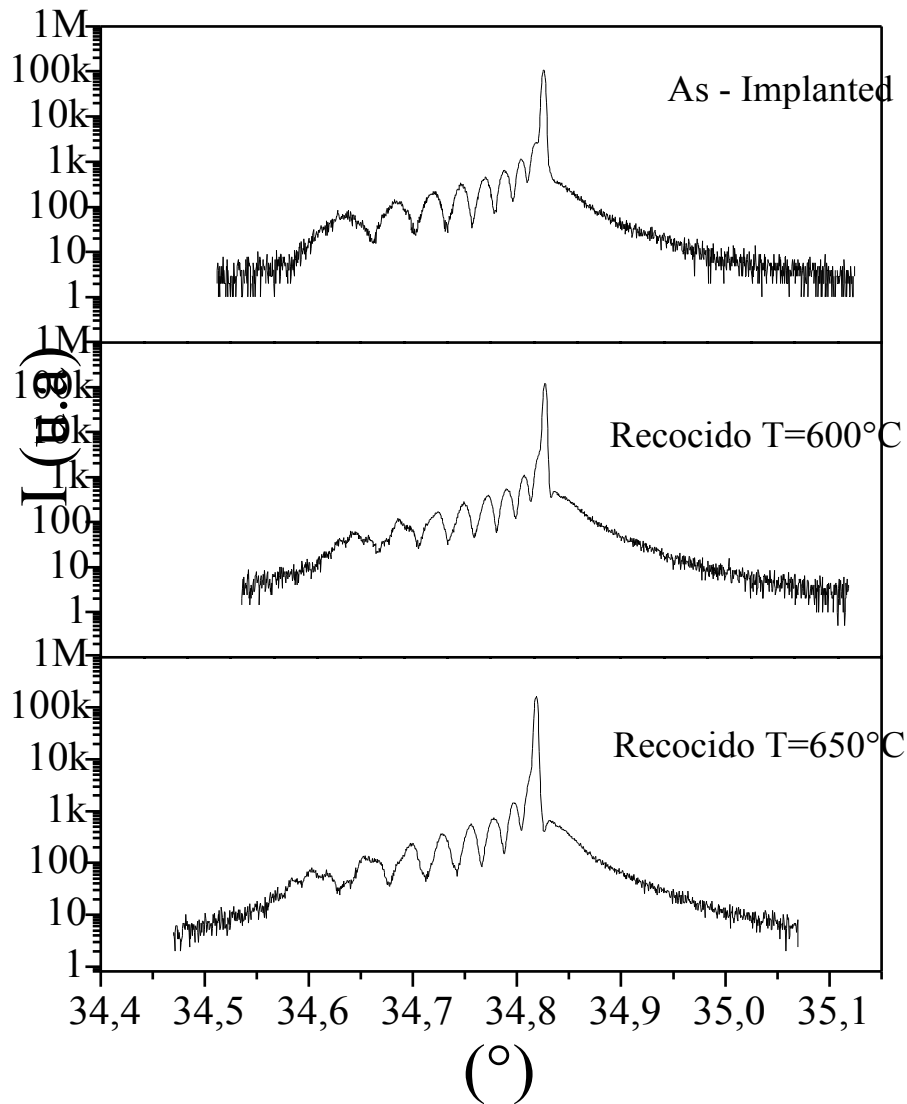


Figura 3.26: Curvas *rocking* alrededor de la reflexión (004), de la muestra A *as-implanted* y después de los recocidos en RTA a $T = 600, 650^{\circ}\text{C}$.

La figura 3.27, pone en evidencia el mapa del espacio recíproco de la muestra A recocida en RTA a $T = 650^{\circ}\text{C}$. A partir del análisis del mapa, se ve claramente que el material es pseudomórfico ya que no existen variaciones en el a_x , aunque si obviamente en el valor de la a_z . La capa ha crecido copiando la estructura del sustrato sin la presencia de desorientación entre ambas. Es evidente, la existencia de máximos de interferencia en la zona de bajos ángulos. Estos máximos son consecuencia de las zonas con esfuerzos de compresión y de fenómenos de interferencia entre las diferentes

regiones. Las zonas sometidas a esfuerzos perpendiculares apreciables son las zonas próximas a la intercara a/c debido a la existencia de los intersticiales de exceso. En la zona amorfa por definición la presencia de esfuerzos es prácticamente nula.

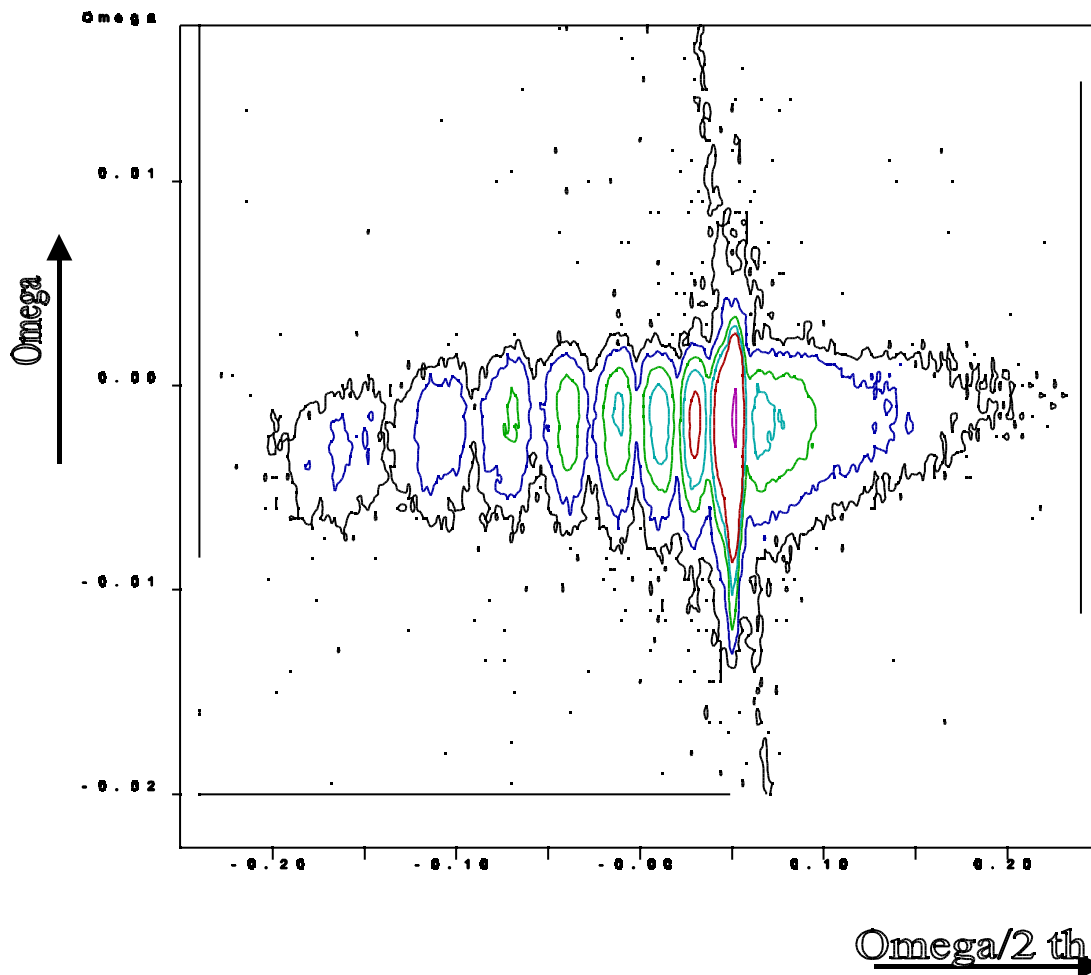


Figura 3.27: Mapa del espacio recíproco de la muestra A, recocida a $T=650\text{ °C}$ en RTA.

3.2.4.2. Caracterización morfológica por TEM

Con el objetivo de obtener información referente a la morfología de las capas, éstas han sido analizadas por microscopía electrónica de transmisión. La figura 3.28, corresponde a la muestra A *as-implanted*. En la imagen obtenida en sección transversal, se puede comprobar que las condiciones utilizadas para la amorfización de la red cristalina del silicio con el ion $^{28}\text{Si}^+$ a energía de 180 keV y dosis de 5×10^{15} ion / cm^2 resultaron en la formación de una capa enterrada cuyo espesor del orden de 200 nm. Cerca de la intercara amorfo cristal no se aprecia la presencia de defectos. La imagen muestra una zona del final del rango proyectado.

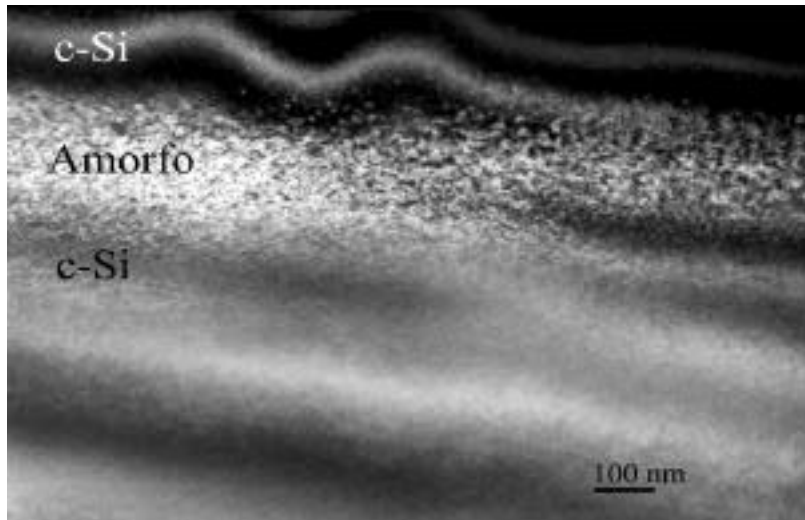


Figura 3.28: Imagen XTEM de la muestra A amorfizada con Si^+ a 180 keV, con una dosis de 5×10^{15} . El espesor obtenido de la capa amorfa es aproximadamente de 200 nm.

El análisis por XTEM de la muestra amorfizada y recristalizada mediante RTA pone en evidencia la presencia de una gran densidad de defectos de fin de recorrido EOR (*end of range*), detrás de la antigua intercara amorfo cristal. Así, por ejemplo la figura 3.29.a, muestra un campo claro de la muestra recocida a temperatura $T = 650^\circ\text{C}$. Se constata la presencia de dichos defectos y además un gran número de éstos aparecen en forma circular o alargada (ver las zonas indicadas mediante flechas en la figura 3.29.a).

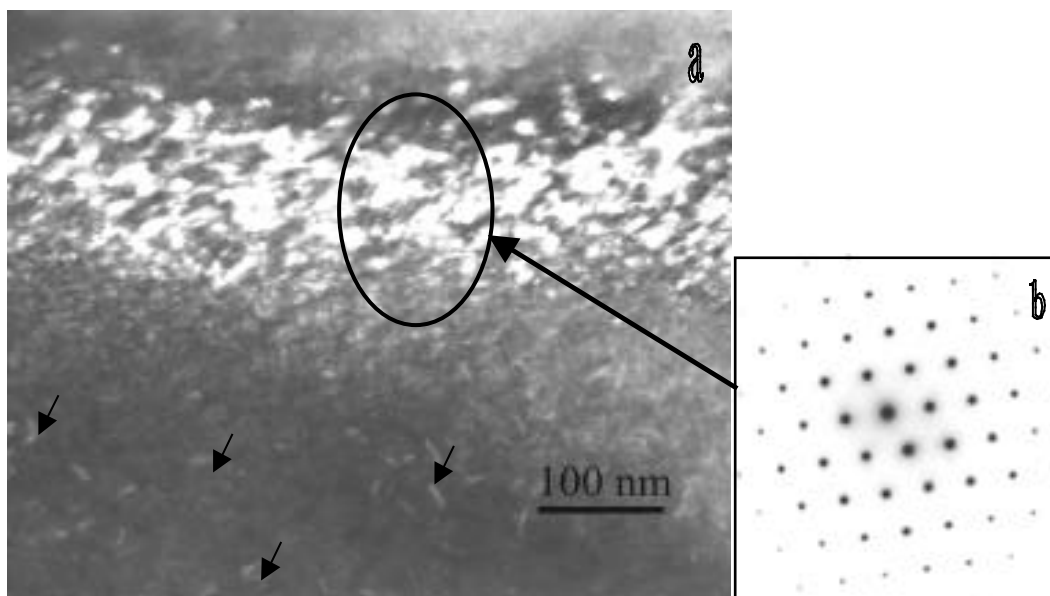


Figura 3.29: (a) Imagen XTEM de la muestra A después de un recocido de (650°C , 30s). Se observa la cristalización de la capa amorfa acompañada por la aparición detrás de la antigua intercara c/a de una banda de defectos EOR. (b) Figura de difracción de la zona seleccionada de la imagen.

Después del recocido a temperaturas de 650°C, la capa amorfa ha cristalizado. La figura 3.29.b, muestra el diagrama de difracción de la zona señalada que es representativo de silicio monocristalino.

La zona donde aparece la banda de defectos EOR ha sido analizada con más detalle en alta resolución, para caracterizar bien los defectos. La figura 3.30, es una imagen de alta resolución de la banda EOR, donde se aprecia la presencia de bucles circulares con faltas denominados bucles de dislocaciones [25-27]. Los bucles de dislocaciones son defectos extendidos que se forman en el silicio después del uso de una dosis elevada para amorfizar el material [32]. Los intersticiales de silicio formados durante las colisiones con los átomos incidentes y que sobreviven la recombinación con las vacantes forman estos defectos en la intercara amorfo/cristal, durante recocidos posteriores para restaurar el material.

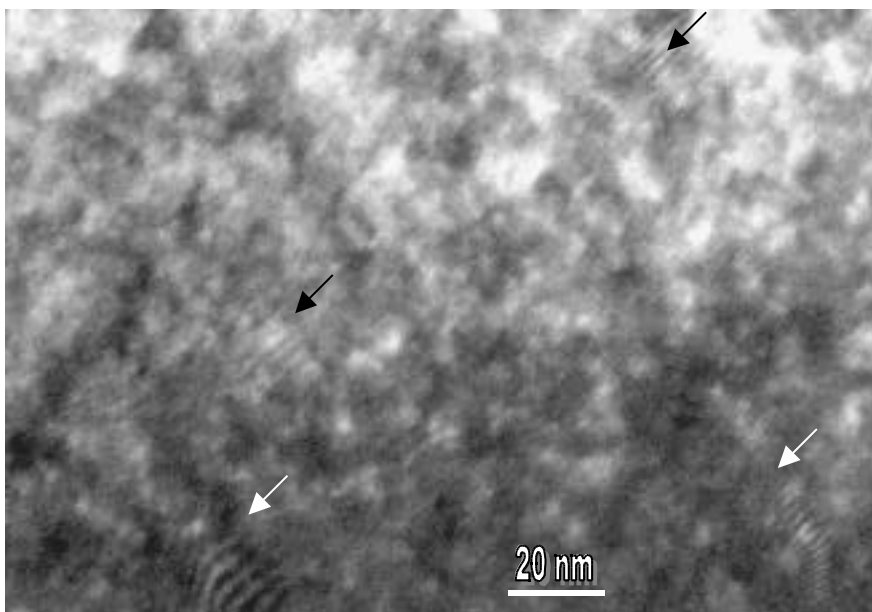


Figura 3.30: Imagen de alta resolución de defectos que aparecen en forma de bucles circulares. Se trata de bucles de dislocaciones.

3.2.5. Discusión y conclusiones.

- En este apartado, se ha estudiado el crecimiento epitaxial del silicio a partir de la implantación iónica de Si en una red monocristalina de silicio a energía de 180 keV y dosis de 5×10^{15} ion /cm².
- Las condiciones de implantación llevaron a la formación de una capa enterrada de silicio amorfo cuyo espesor aproximado es de 2000Å.

- Se ha observado que las muestras recocidas a $T = 650^{\circ}\text{C}$, han crecido pseudomórficamente con respecto al sustrato, con la presencia de máximos de interferencia en la zona de bajos ángulos. Estos máximos son consecuencia de las zonas con esfuerzos de compresión y de fenómenos de interferencia entre las distintas regiones
- Los recocidos de las muestras mediante *RTA* a $600\text{-}650^{\circ}\text{C}$ muestran un efecto poco importante sobre la forma de las curvas *rocking*, a pesar de que a estas temperaturas la cristalización debería ser un hecho. Por tanto, podemos pensar que, incluso después de cristalizar el perfil de tensiones es similar. Sin embargo, los recocidos a temperaturas superiores $650\text{-}700^{\circ}\text{C}$ en hornos convencionales durante tiempos elevados sí que producen modificaciones en el perfil *rocking*. Se observa fundamentalmente una atenuación de los máximos. Es probable que este hecho esté relacionado con la introducción de defectos debido a las temperaturas elevadas. Es bien conocido que la recristalización del silicio amorfizado a temperaturas del orden de los $650\text{-}700^{\circ}\text{C}$ conlleva la formación de un material defectuoso. La existencia de defectos puede inducir una relajación parcial del material y disminuir los fenómenos de interferencia entre las capas. También podría suceder que a estas temperaturas, y aun siendo las capas pseudomórficas, el perfil de tensiones se haya modificado vía difusión y recombinación de los intersticiales de exceso dando lugar a los espectros observados.
- La formación de los defectos EOR se produce durante la subida de la temperatura y es el resultado de dos etapas. En un primer tiempo, hay recombinación térmica de los intersticiales y de las vacantes existentes detrás de la antigua intercara c/a. Después, los átomos de silicio intersticial que han sobrevivido esta etapa, se aglomeran entre ellos para formar los defectos EOR. Un aspecto de la evolución cinética de los defectos extendidos EOR que se ha especulado desde hace años y sigue en cuestión, es la naturaleza de los bucles de dislocaciones. Algunos autores han propuesto modelos de nucleación homogénea de los bucles [29]. Otros argumentan la existencia de diferentes sitios de nucleación heterogénea. Wu *et al.* [30] sugieren que los bucles de dislocaciones nuclean a partir de zonas amorfas aisladas existente detrás de la intercara a/c durante el proceso de recocido. Hirabayashi [31] propone que la presencia de impurezas como oxígeno pueden servir como sitios de nucleación de estos defectos. Recientemente, Li y Jones [32] han observado que, en un proceso de implantación sin amorfización, los defectos $\{113\}$ sirven como sitios de nucleación de los bucles de dislocaciones en silicio y de hecho son una fuente de dislocaciones.
- Se ha visto que el uso de bajas temperaturas en el proceso de amorfización afecta la formación de los defectos EOR. De hecho, la disminución de temperatura, aunque

no afecta directamente el número de intersticiales en exceso creados, ayuda a aumentar la eficacia de la amorfización, es decir conseguir un espesor de capa mayor que lo esperado utilizando las mismas condiciones y a temperatura ambiente. Así, la intercara cristal/amorfo se ve desplazada en profundidad y por lo tanto el número de intersticiales es menos importante [33]. La imagen de alta resolución de la figura 3.30 muestra también que la densidad de defectos EOR no es muy elevada.

REFERENCIAS

- [1] Y. Ota. *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979): 1761.
- [2] M. J. P. Duchemin., M. M. Bonnetand., M. F. Koelsch. *ibid.* 125 (1980): 637.
- [3] S. Suzuki., H. Takai., H. Okuda. T. Itoh. *J. Appl. Phys.* 19 (1980).
- [4] B. Y. Tasur., L. S. Hung. *Appl. Phys. Lett.* 37 (1980): 648.
- [5] N. Natsuaki., M. Tamura., T. Tokoyama. "Layered Structures and Interfaces Kinetics". KTK Scientific, Tokyo (1985).
- [6] A. Chin., B. C. Lin., W. J. Chen. *Appl. Phys. Lett.* 69(1996): 1697.
- [7] D. S. Lin., E. S. Hirschorn., T. C. Chiang., R. Tsu., D. Lubben., J. E. Greene. *Phys. Rev. B* 45 (1992): 3494.
- [8] B. A. Scott., R. M. Plecenik., E. E. Simonyi. *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981): 73.
- [9] Y. Yang., M. J. Bronikwski., R. J Hamers. *Surf. Sci.* 311 (1994): 64.
- [10] Y. S. Chiang., G. W. Looney. *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973): 550.
- [11] M. J. P. Duchemin., M. M. Bonnetand., M. F. Koelsch. *ibid.* 120 (1978): 637.
- [12] B. S. Meyerson., F. J. Himpsel. K. J. Uram. *Ibid.* 57 (1990): 1034.
- [13] T. Ueno., T. Kishowya., L. Ohdomari. *J. Appl. Phys.* 69 (1991): 808.
- [14] J. Rodríguez. Viejo "Contribución al estudio de la cinética de oxidación de SiC elaborado por CVD y análisis del comportamiento difusional del oxígeno en SiO₂" Tesis Doctoral, Barcelona (1992).
- [15] G. Naber., H. U. Habermeier. *Appl. Phys. Lett.* 58 (10) (1991): 1074.
- [16] E. P. Donovan., F. Spaepen., J. M. Poate., D. C. Jacobson. *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989): 1516.
- [17] C. N. Waddell., W. G. Spitzer., J. E. Fredrickson., G. K. Hubler., T. A. Kennedy. *J. Appl. Phys.* 55 (1984): 4361.
- [18] S. Roorda., W. C. Sinke., J. M. Poate. D. C. Jacobson., S. Dierker., B. S. Dennis., et al. *Phys. Rev. B* 44 (1991): 3702.
- [19] L. Cspregi., E. F. Kennedy., J. W. Mayer., T. W. Siggmon. *J. Appl. Phys.* 49 (1978): 3906.
- [20] M. K. El Ghor., O. W. Holland., C. W. White., S. J. Pennycook. *J. Mater. Res.* 5 (1990): 352.
- [21] J. M. Poate., S. Coffa., D. C. Jacobson., A. Polman., J. A. Roth., G. L. Olson., S. Roorda., et al. *Nucl. Instrum. Methods. B* 55 (1991): 533.

- [22] J. W. Strane., S. R. Lee., H. J. Stein., S. T. Picraux., J. K. Watanabe., J. W. Mayer. *J. Appl. Phys.* 79(1996): 637.
- [23] L. Laanab. “Jonctions Ultra –Minces dans le silicium: Etude structural et origine des defauts introduit par une etape de preamorfsiation” Tesis Doctoral, Toulouse (1993).
- [24] S. Milita., M. Servidori. *J. Appl. Phys.* 79 (11) (1996):8278.
- [25] C. N. Waddell., W. G. Spitzer., J. E. Fredrickson., G. K. Hubler. *J. Appl. Phys.* 53 (1982): 5851.
- [26] A. Claverie., L. Laânab., C. Bonafos., C. Bergaud., A. Martinez., D. Mathiot. *Nuclear. Instrument & Methods in Phys. Research. B* 96 (1995): 202.
- [27]. C. Bonafos. “Rôle de defauts End of Range dans la difusión anomale du Bore dans le Silicium” Tesis Doctoral, Toulouse (1996).
- [28] C. Bonafos., D. Mathiot., A. Claverie. *J. Appl. Phys.* 83 (1998):3008
- [29] T. Y. Tan., *Philos. Mag. A* 44 (1981): 101.
- [30] N. R. Wu., P. Ling., D. K. Sadana. *J. Washburn., M. I. Current. Proceedings of Electrochemical Siciety (ECS, New York)* (1983): 366.
- [31] K. Higara., M. Hirabayashi. *Proceedings of the Seventh International Conference on High Voltage Electron Microscopy (Berkeley)* (1983): 175.
- [32] J. H. Li., K. S. Jones. *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998): 3748.
- [33] B. Demanduit., L. Laânab., C Bergaud., M. M. Faye., A. Martinez., A. Claverie. *Nuclear. Instrument & Methods in Phys. Research. B* 84 (1994): 190.