

4.2. Crecimiento epitaxial de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ mediante CVD.

Capas finas de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ se han crecido pseudomorficamente sobre sustrato de Si [15,16], estas capas exhiben una reducción de la energía de la banda de conducción al compararla con silicio. Las aleaciones de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ presentan un estrés de tensión debido a la corta distancia de enlace de carbono. Teniendo en cuenta la gran diferencia existente en los parámetros de red de C y Si (52%), el uso de concentraciones relativamente bajas son suficientes para producir un estrés de tensión adecuado.

4.2.1. Obtención de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ por CVD.

Se procedió a crecer capas de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ por la técnica del depósito químico del Vapor a baja presión, usando como precursores Silano (SiH_4), Tetrametilsilano ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) como fuente de carbono y hidrógeno como gas transportador. La temperatura de crecimiento varía entre 700-900 °C. La temperatura mínima de deposición viene impuesta por la descomposición de la molécula de TMS que es baja a temperaturas inferiores a 700°C. Se han obtenido dos tipos de muestras, las depositadas directamente sobre sustrato de silicio y otras en las cuales se ha introducido una capa tampón intermedia de silicio crecida a la misma temperatura de crecimiento de las capas $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ durante 30 min (ver tabla 4.8).

Muestra Serie	T (° C)	P (Torr)	ϕ_{H_2} (slm)	ϕ_{SiH_4} (sccm)	ϕ_{TMS} (sccm)	t (min)	Espesor (μm)	J (nm/min)
Si1C1 (I)	750	0.233	0.4	5	0.3	120	0.66	5.5
Si2C2 (I)	800	0.228	0.4	5	0.3	120	1	8.3
Si3C3 (I)	700	0.226	0.4	5	0.3	120	0.54	4.5
Si4C4 (I)	900	0.228	0.4	5	0.3	120	1.15	9.5
Si5C5 (I)	850	0.229	0.4	5	0.3	120	1.05	8,7
Si6C6 (II)	750	0.4	0.3	5	0.227	120	0.56	4.7
Si7C7 (II)	800	0.4	0.3	5	0.228	120	0.59	4.9
Si8C8 (II)	850	0.4	0.3	5	0.227	120	0.76	6.3
Si9C9 (II)	900	0.4	0.3	5	0.233	120	0.94	7.8

Tabla 4.8: Resumen de las condiciones de temperatura y flujos de precursores de la primera y segunda serie. En esta última se ha introducido una capa intermedia de Si crecida a la misma temperatura de crecimiento de las capas durante 30min.

En la tabla 4.8, se resumen las condiciones de deposición de las dos series obtenidas por *LPCVD*. Además de las condiciones de preparación, se incluyen los valores de espesores de las capas medidos a partir de SEM en sección transversal y también el cálculo de las velocidades de crecimiento. Comparando las velocidades de crecimiento de las dos series, se puede ver que en la serie de muestras donde se ha introducido una capa tampón el ritmo de crecimiento de la capa ha disminuido. Esta disminución de la velocidad de crecimiento es un aspecto favorable para un crecimiento con una calidad cristalina mejor.

Las velocidades de crecimiento de estas aleaciones son sustancialmente menores que las obtenidas por el silicio monocristalino (Tabla 3.1) a temperaturas similares. Pueden existir diversas causas que motiven este comportamiento. Una primera es que el recubrimiento en hidrógeno de la superficie es superior debido al elevado valor de la energía de enlace C-H [MOCUTA]. También, cabe considerar el decrecimiento en la probabilidad de absorción de la molécula de SiH_4 en la superficie de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$. Por último, la molécula de tetrametilsilano presenta un coeficiente de incorporación reducido y un nivel de pirólisis incompleto a baja temperatura, lo que dificultaría el crecimiento de la aleación.

4.2.2. Caracterización estructural por difracción de RX.

4.2.2.1. Barrido θ - 2θ .

La caracterización más básica que se puede hacer por difracción de rayos X son los barridos θ - 2θ , que nos informan sobre la naturaleza de la capa crecida y si ésta ha podido crecer en la misma orientación que la del sustrato o no. La figura 4.23 muestra los patrones de difracción de dos muestras de la primera serie crecidas bajo las mismas condiciones y variando la temperatura.

A partir de los difractogramas, es evidente que en las capas depositadas a 750 y 800°C se trata de silicio policristalino puesto que aparecen los picos (111), (200), (220) y (311) de Si. Sin embargo, en la segunda serie, donde se ha introducido una capa tampón, los patrones de difracción θ - 2θ muestran que las capas depositadas en el intervalo de temperaturas 750-850°C han crecido con orientación respecto a la superficie que les soporta y que a temperaturas del orden de 900°C, se ha formado algo de carburo de silicio (figura 4.24). Así pues, se deduce que el hecho de crecer una capa tampón de Si provee la opción de introducir relajación en la intercara de la capa a través de las dislocaciones y un posterior crecimiento de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ epitaxialmente [17].

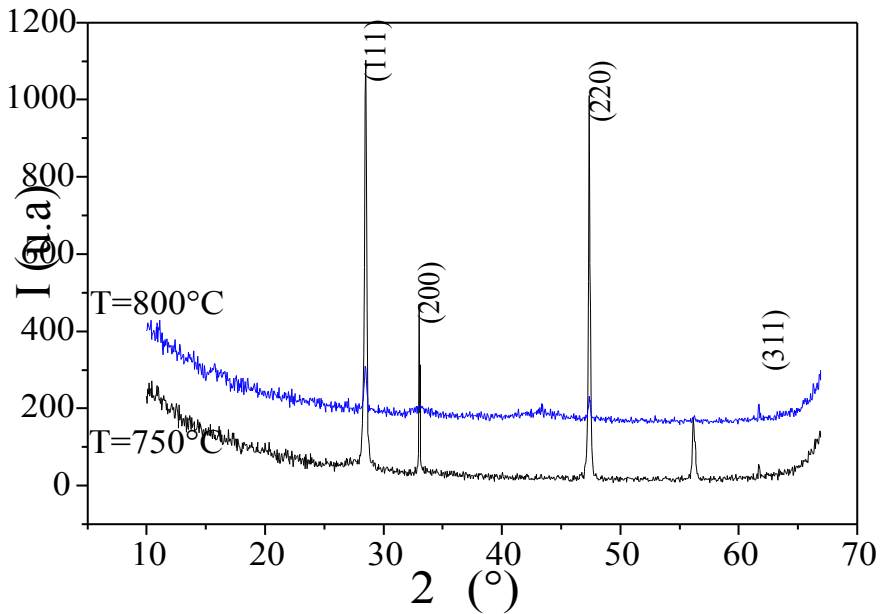


Figura 4.23: Patrones de difracción de las muestras crecidas bajo las mismas condiciones de presión y flujo de precursores y a temperaturas de 750 y 800 °C.

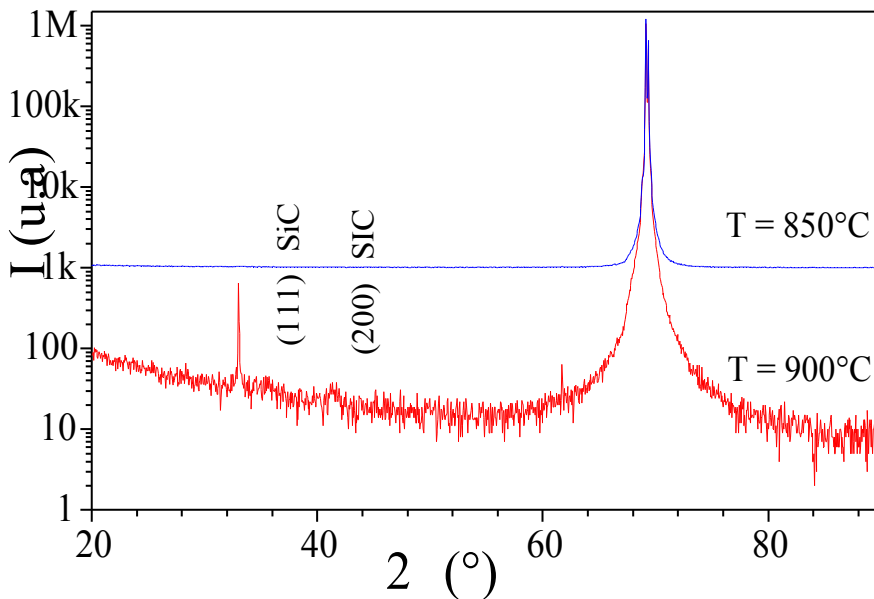


Figura 4.24: Patrones de difracción de dos muestras de la segunda serie crecidas en las mismas condiciones y a temperaturas diferentes.

4.2.2.2. Curvas *rocking*.

Curvas *rocking* medidas en el difractograma de doble cristal se han utilizado con la finalidad de comprobar la formación de las capas de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ y caracterizar el estado de tensión de estas. Se han realizado dos barridos alrededor de la reflexión (004), A su vez,

se ha girado la muestra de 180° entre los dos barridos para comprobar que no existe ningún *tilt* entre sustrato y capa. Barridos alrededor de la reflexión (224) se han medido con el objetivo de separar entre la componente paralela y perpendicular del parámetro de red de la capa crecida. La figura 4.25, muestra las curvas *rocking* de las reflexiones (004) y (224) de la muestra Si6C6 depositada a $T=750^\circ\text{C}$. En ambas curvas, se puede distinguir la presencia de dos picos muy cercanos, casi solapados: el primer pico más intenso y muy bien definido corresponde al pico del silicio. El pico de la capa $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ aparece a un valor de omega más grande que el pico del silicio, lo que indica que el ángulo de Bragg θ_L de la aleación es también superior al del silicio y por lo tanto el espaciado d es menor. Así, la diferencia en ángulos de Bragg deducida de las curvas *rocking*, es decir la separación angular $d\omega$, se debe de sumar al valor del ángulo del silicio para determinar el valor θ_L de la capa.

Los picos obtenidos se han ajustado por mínimos cuadrados a una función de pseudo - Voigt, con un peso μ . Este parámetro varía de 0 a 1 según si el pico es una función Gaussiana pura o una función de Cauchy, y por lo tanto su valor nos indica el peso que tiene cada una de las dos funciones de la función pseudo - Voigt. Esta desconvolución se ha realizado con el objetivo de determinar la anchura a media altura (*FWHM*) y también las posiciones exactas correspondientes a los respectivos picos. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 4.9.

Muestras	(004) Si ($^\circ$)	(004) $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ ($^\circ$)	(224) Si ($^\circ$)	(224) $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ ($^\circ$)	$d\theta$ ($^\circ$)	$d\omega_L$ ($^\circ$)
Si6C6	34.6381	34.6407	8.8773	8.9075	0.0026	0.0302
Si7C7	34.8864	34.8871	9.1043	9.1070	0.0007	0.0027
Si8C8	35.1753	35.2250	8.8562	8.8598	0.0497	0.0036

Tabla 4.9: Valores de los ajustes de las curvas *rocking* de las muestras Si6C6, Si7C7 y Si8C8.

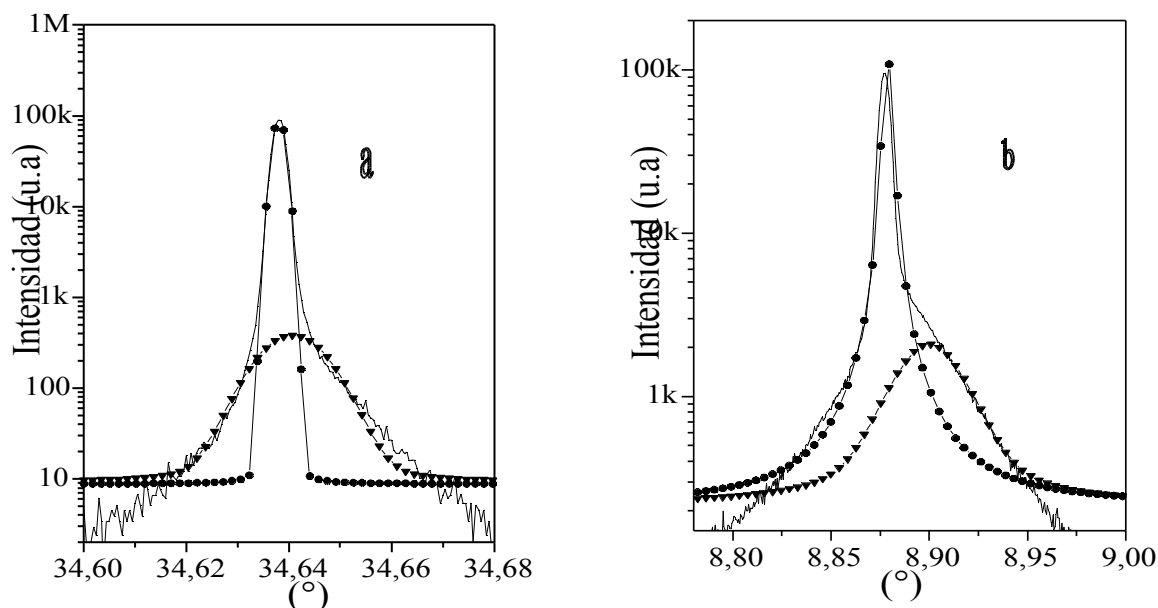


Figura 4.25 Curvas *rocking* de la muestra Si_6C_6 depositada a $T = 750^\circ\text{C}$. a) Alrededor de la reflexión (004). b) Alrededor de la reflexión (224). Se muestra el ajuste del pico de sustrato de silicio (círculos) y el ajuste del pico de la capa (triángulos).

4.2.2.3. Determinación del parámetro de red de las aleaciones.

A continuación, pasamos a determinar la componente paralela y perpendicular del parámetro de red de la capa depositada, teniendo en cuenta las medidas de curvas *rocking* de la reflexión simétrica (004) y asimétrica (224), y por consiguiente deducir el parámetro de red a_{\perp} .

Así, a partir de los datos de rayos X y las ecuaciones anteriormente descritas en capítulo 2, sección 2.5.2.4, se puede determinar el parámetro de red de la capa depositada. También se ha utilizado la fórmula de *Kelires* (ver sección 4.3.3) para determinar la fracción de carbono substitutional en las capas.

La tabla 4.10 resume los valores calculados del parámetro de red basado en las medidas de las posiciones de los picos. Se han incluido los valores de la proporción de carbono substitutional determinada para cada muestra, el factor relajación, y también la anchura a media altura de las curvas *rocking* de la reflexión (004). En el caso de estas muestras, los parámetros de red se han determinado considerando que las capas han crecido totalmente tensionadas ($a_{\parallel} = a_0$) y/o totalmente relajadas ($a_{\parallel} = a$). Las separaciones angulares entre pico de la capa y el del sustrato de Si eran muy pequeñas y por lo tanto, el valor d se aproxima a cero, de modo que el error sobre d es elevado, y tenemos mucha dispersión en los parámetros calculados.

Muestras	T(°C)	a_{\perp} (Å)	a_{\parallel} (Å)	a_c (Å)	y (%)	R (%)	FWHM (004) (°)
Si6C6	750	5.4306	5.4310	5.4278	0.131	0	0.015
Si7C7	800	5.4308	5.4310	5.4279	0.127	0	0.019
Si8C8	850	5.43066	5.4310	5.42788	0.123	0	0.020

Tabla 4.10 Resumen de los valores de parámetro de red determinados en el caso de capas 100% tensionadas.

La determinación de los parámetros se ha hecho considerando que las capas crecidas están 100% tensionadas. De esta manera existe un parámetro fijo que es el a_{\parallel} , y a partir de las *rocking* de la reflexión simétrica (004), se determina el a_{\perp} y a continuación el parámetro de red de la capa crecida, a_L . También se ha calculado el conjunto de parámetros considerando que las capas están 100% relajadas. En este caso el valor de a_L obtenido es superior al del Silicio masivo a_0 . Cuando $a_L > a_0$, se supone que las capas crecidas están en estrés de compresión y por lo tanto el pico de la capa debería aparecer desplegada a valores inferiores de omega respecto al pico del sustrato. Este caso no es coherente con nuestras condiciones, porque al introducir carbono en la red las aleaciones de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ presentan un estrés de tensión debido a la corta distancia de enlace entre carbono y silicio y por lo tanto el parámetro de red de la capa crecida es más pequeño que el del silicio en volumen. Así, los valores reportados en la tabla son los del primer caso (totalmente tensionadas) y para hacer los cálculos hemos utilizado $a_0 = 5.4310 \text{ \AA}$ (parámetro de red de silicio masivo), y la relación de poisson $\nu = 0.2783$ [18].

A partir de la tabla 4.10, se aprecia que a medida que aumenta la temperatura, disminuye la fracción de carbono (y) en sitios sustitucionales. Estos resultados son coherentes con los reportados en la literatura. Podemos comparar nuestros resultados con algunos obtenidos previamente por otros autores, tanto mediante MBE [19], como RTCVD [18]. En MBE es conocido que el uso de temperaturas reducidas y velocidades de crecimiento elevadas favorece la proporción de carbón sustitucional.

Capas con un 90% de incorporación sustitucional han sido obtenidas por MBE a una temperatura de 400°C y un velocidad de crecimiento de $48 \text{ \AA}/\text{min}$. A 550°C y $18 \text{ \AA}/\text{min}$ sólo se obtuvo un 10% de incorporación. En RTCVD para flujos pequeños de metilsilano todo el carbón se incorpora sustitucionalmente, mientras que al aumentar el flujo aumenta la proporción de carbón intersticial llegando a destruirse la epitaxia. Comparando C sustitucional en capas de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ crecidas a temperaturas alrededor de 750°C , y utilizando como fuente de silicio el silano, Hoyt *et al.*[15] han demostrado que al aumentar las temperaturas de deposición, aumenta la concentración de carbono total disminuyendo la de carbono sustitucional en las capas, debido a la formación de radicales de C que tienden a incorporarse rápidamente en sitios no sustitucionales. En nuestro caso los niveles de incorporación son bajos: un 22% en la muestra preparada a 750°C y un 3% a 850°C . Este resultado es coherente con el incremento de precipitación hacia sitios intersticiales al aumentar la temperatura. Además, la presencia de cantidades apreciables de oxígeno (ver perfiles SIMS de la figura 4.27) juega un papel fundamental en este proceso de precipitación [20].

La concentración del carbono sustitucional en función de la de carbono intersticial está principalmente controlada por aquellos parámetros que afectan la formación de defectos intersticiales. Estos parámetros son la velocidad de crecimiento J (limitando el tiempo disponible para la formación de defectos), la temperatura de crecimiento T , y la barrera de energía de incorporación de carbono E_c .

La figura 4.26 ilustra la variación del número de átomos de C en posición sustitucional, n_s , con la temperatura. Generalmente, se pueden distinguir tres regiones diferentes. En la primera región (A), n_s es igual a n_0 , es decir, tenemos incorporación completa de carbono sustitucional, independiente de la temperatura de crecimiento. A temperaturas relativamente elevadas, en la zona (A), se asiste a una ligera disminución en n_s . En la zona (B), se observa un decrecimiento en n_s al aumentar la temperatura de crecimiento. La existencia de esta zona se ve corroborada con nuestro trabajo y por M. Dashiell *et al* [21]. Para temperaturas de crecimiento muy elevadas (C), casi ninguna incorporación del carbono sustitucional es posible. Éste resultado está de acuerdo con los obtenidos por Powell *et al* [22]. Estos autores mostraron que hay un rango de temperaturas reducido para la obtención de capas epitaxial de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ de buena calidad. Si la temperatura del sustrato es demasiado alta, existe un régimen metastable y ocurren deterioraciones en la calidad cristalina del depósito tal como la transición hacia un crecimiento tridimensional o formación de fases mixtas (presencia de carburo de silicio).

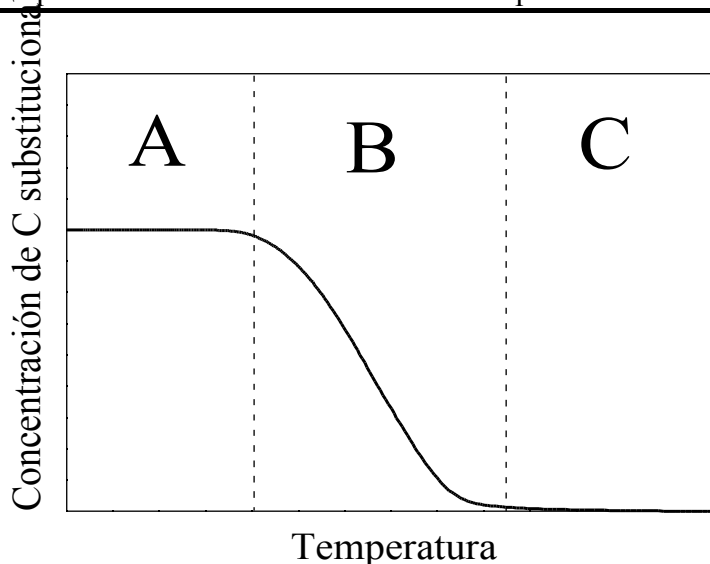


Figura 4.26 Representación esquemática de la incorporación del carbono substitucional en las aleaciones de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ como función de la temperatura de crecimiento para flujos constantes de Si y C. Se distinguen tres zonas A, B y C.

4.2.3. Perfiles SIMS.

Se han determinado los perfiles SIMS de las muestras Si_6C_6 y Si_8C_8 , que están ilustrados en la figura 4.27.

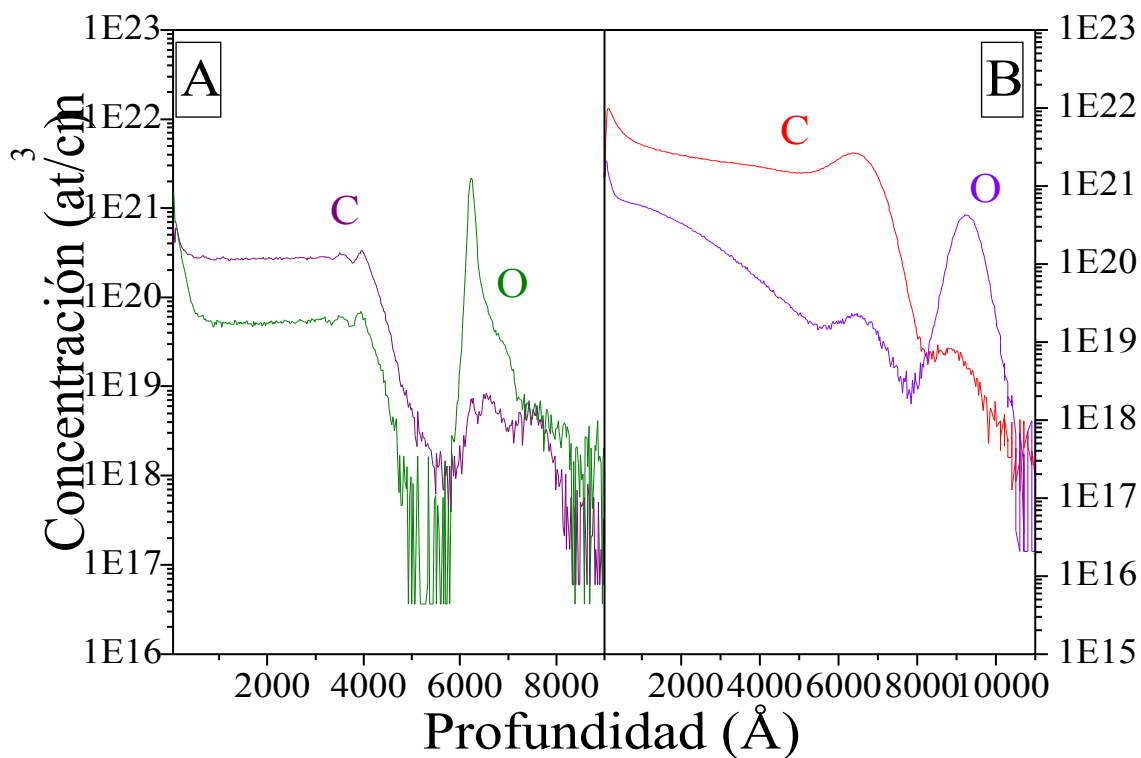


Figura. 4.27 Medidas SIMS de los perfiles de carbono y oxígeno. (A) Muestras Si_6C_6 . (B) Muestra Si_8C_8 .

A pesar del proceso de limpieza efectuado con H_2 en la figura 4.27, se observa la existencia de un pico intenso de oxígeno debido a la presencia de óxido nativo en la intercara. La mayor cantidad de oxígeno a $T=750^\circ\text{C}$ parece indicar que el óxido se forma durante el descenso en temperatura desde el ataque con H_2 a $T=950^\circ\text{C}$ hasta la temperatura de deposición. A partir de las medidas de SIMS del perfil de carbono de las dos muestras se observa como al aumentar la temperatura de deposición de 750 a 850°C , existe un incremento en la concentración total de carbono, pasando de 0.6 a 4.6%. Este aumento a 850°C proviene probablemente de una superior descomposición de la molécula de TMS, lográndose así un mayor suministro de átomos de carbono. Sin embargo, de las determinaciones de la concentración de carbono sustitucional a partir de las medidas de DRX, se observa que la incorporación de C en sitios sustitucionales es más efectiva a las temperaturas de crecimiento de 750°C (ver tabla 4.10), tal y como se comentó en la sección anterior.

4.2.4. Caracterización morfológica por SEM,y AFM.

4.2.4.1. Caracterización por SEM.

El estudio de las aleaciones de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ por microscopía electrónica de barrido ha dado información sobre el grosor de las capas crecidas y adicionalmente ha permitido observar el estado de la intercara y superficie.

En general, la intercara entre capa y sustrato está prácticamente libre de defectos, excepto en algunas zonas donde se ha localizado la presencia de cavidades con una densidad muy baja, y que tienden a desaparecer por completo al aumentar la temperatura de deposición (ver figura 4.28). La formación de estas cavidades puede estar relacionada con el uso de hidrógeno en el proceso de limpieza, que haya podido originar zonas muy atacadas en la superficie del silicio y por consiguiente la formación de cavidades. La aparición de las cavidades en el Si es un problema habitual en los procesos de crecimiento sobre sustrato de Si. La forma de las cavidades es de pirámide invertida rodeadas por las caras $\{111\}$ debido a la desaparición anisotrópica de átomos de Si que dejan al descubierto los planos de mínima energía superficial. En la superficie de los sustratos de Si (100) se ve la base cuadrada de la pirámide, con lados a lo largo de las direcciones $\langle 110 \rangle$. En algunos casos, la forma de cavidades es esférica y se denomina vacío (*void*) [23]. La causa principal de la aparición de cavidades en la intercara es el ataque no homogéneo de la superficie de Si por parte de H_2 . Estas cavidades se forman por evaporación atómica de Si [24] en puntos de la superficie del sustrato donde los átomos de Si son más sensibles por el hecho de estar formando parte de una dislocación en caracol [25] y entonces, son arrancados selectivamente, o bien a

partir de la acumulación de las vacantes que resultan de la migración de átomos de Si intersticial [26-27]. Las cavidades formadas por este motivo se encuentran en el sustrato antes de la llegada de cualquier especie o adatomo.

También, las capas formadas presentan una rugosidad superficial que se hace más notable a medida que aumenta la temperatura de deposición.

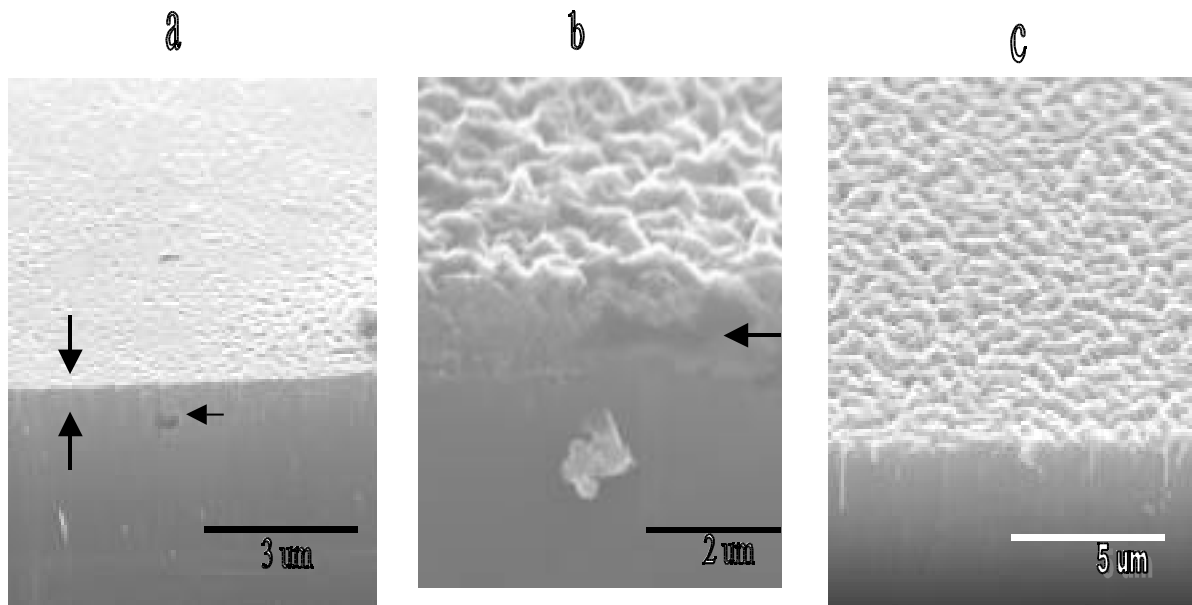


Figura 4.28 Microfotografías de *SEM*. a) Corte transversal de la muestra Si_6C_6 , ángulo de inclinación $=60^\circ$. b) Muestra Si_7C_7 , $=60^\circ$. c) Muestra Si_8C_8 , $=60^\circ$. Las flechas indican la presencia de cavidades.

4.2.4.2. Caracterización por *AFM*.

Para completar la información obtenida por *SEM* sobre el estado de la superficie de las capas, las muestras se han analizado por microscopio de fuerzas atómicas. La figura 4.29, muestra la imagen 2D obtenida por *AFM* de la muestra Si_6C_6 , donde se aprecia el aspecto de la superficie de la capa depositada. La superficie no es muy rugosa (del orden de 25 nm) y se observa también la presencia de huecos

La figura 4.30.a, muestra una imagen tomada con más resolución para un análisis bien detallado de la superficie. En esta imagen se aprecia la presencia de escalones de epitaxia. La figura 4.30.b, presenta un perfil que muestra la zona donde se han observado los escalones de epitaxia. Estos escalones no son muy abruptos, probablemente debido a que la superficie de la muestra contiene oxidado nativo

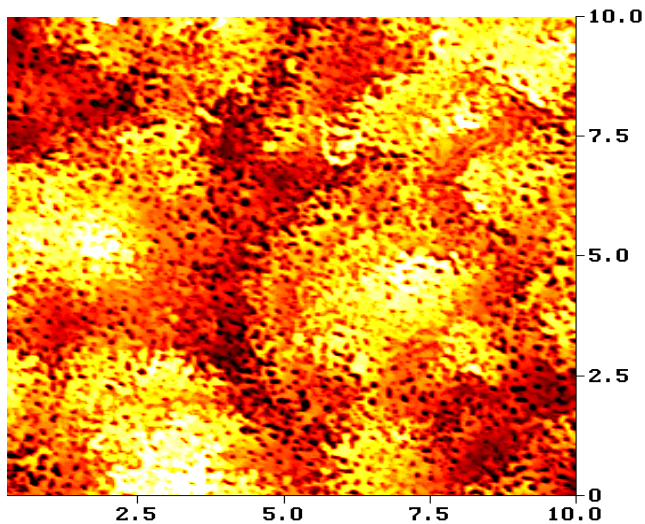


Figura 4.29 Imagen de *AFM* que pone en evidencia la superficie de la muestra Si_6C_6 .

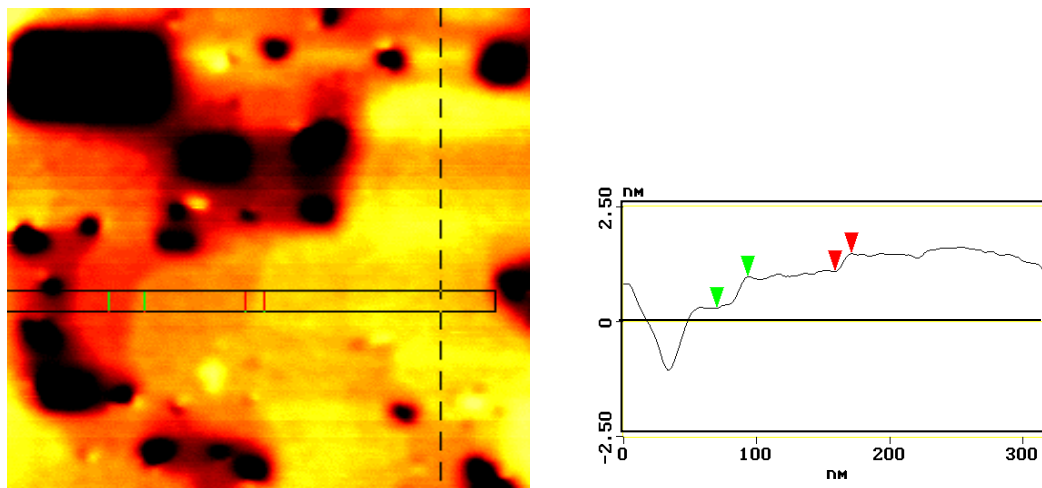


Figura 4.30: Imágenes de *AFM* de la muestra Si_6C_6 que muestran la zona donde se aprecian los escalones de epitaxia.

La figura 4.31, pone en evidencia las imágenes 2D de las muestras Si_7C_7 y Si_8C_8 . En estas muestras la superficie de las capas es bastante rugosa. La rugosidad superficial aumenta a medida que aumenta la temperatura de deposición, y es del orden de 46.6 nm y 71.6 nm, en las muestras Si_7C_7 y Si_8C_8 , respectivamente. Estos valores son muy elevados en comparación con el valor determinado en el caso de la muestra Si_6C_6 . En todas las muestra analizadas se evidencia el dominio de un frente de crecimiento (111) acompañado de la presencia de huecos.

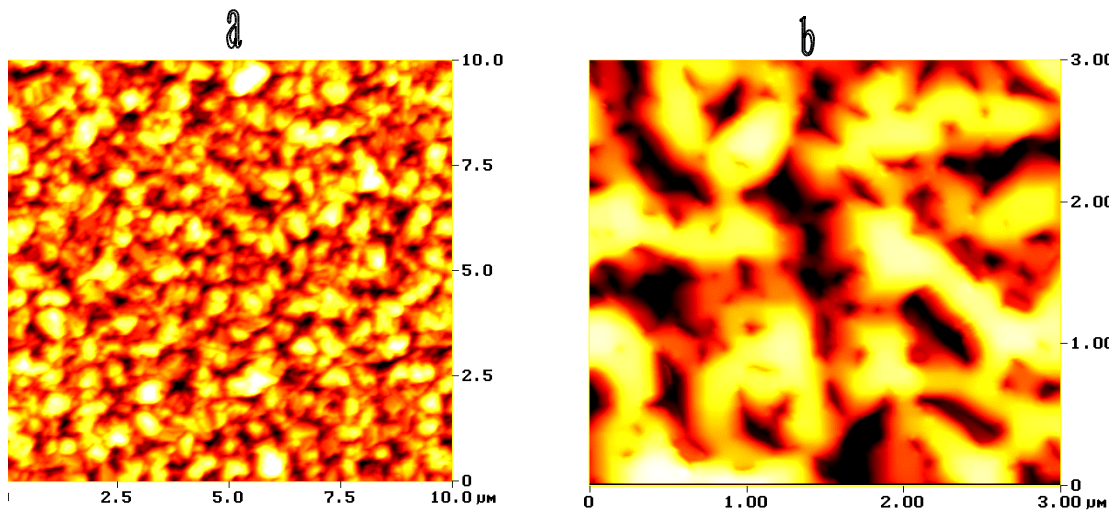


Figura 4.31 Imágenes 2D de AFM. (a) Muestra Si_7C_7 . (b) Muestra Si_8C_8 .

La figura 4.32 muestra imágenes en 3 D de la muestra Si_7C_7 donde se ven un conjunto de cristales. A la derecha imagen con más resolución que muestra claramente las facetas de un cristal.

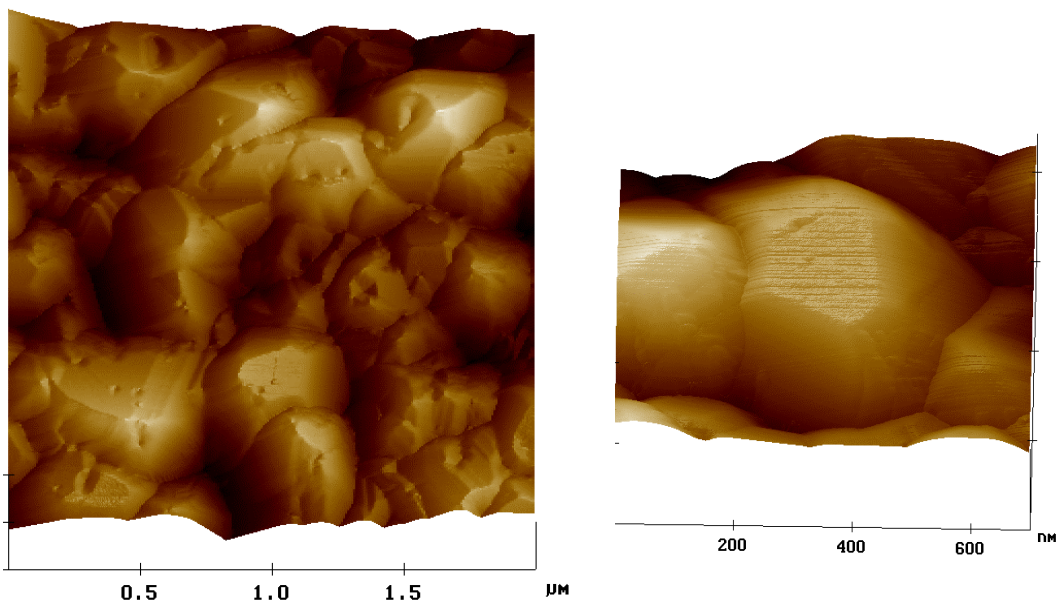


Figura 4.32 Imágenes de AFM de la muestra Si_7C_7 , donde se aprecia detalladamente las facetas de los cristales.

4.2.5. Discusión de los resultados.

La introducción de C en Si por epitaxia en fase sólida, ha mostrado que el crecimiento de las capas $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ está limitado por la introducción de defectos durante los recocidos mediante FA. Sin embargo el crecimiento por *SPE* mediante RTA reduce la formación de éstos y resulta en la formación de aleaciones de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ con mejor calidad cristalina.

A temperaturas elevadas de 950°C , la fracción de carbono sustitucional se ha visto reducida utilizando hornos *RTA*, mientras en los recocidos realizados mediante *FA* la temperatura y el tiempo resultaron suficientes para precipitar todo el carbono y degradar la *SPE*.

De acuerdo con los resultados de simulación obtenidas mediante TRIM la distribución de iones de silicio en las condiciones elegidas se extiende hasta una profundidad de unos 3500\AA . Durante el proceso de la implantación se produce un daño importante en el material con la formación de numerosas vacantes e intersticiales. La mayor parte de vacantes e intersticiales se aniquilan mutuamente instantes después de la implantación, pero un cierto porcentaje sobrevive a esa recombinación: son los intersticios de exceso. La figura 4.33, muestra la distribución de los intersticiales generados por la implantación de Si (línea continua). Los perfil experimentales SIMS (triángulos) y el teórico (círculos). La intercara amorfo – cristal se ha situado a una profundidad de $\sim 3300\text{\AA}$ de acuerdo con las observaciones realizadas por TEM (figura 4.16). El cuadrado sombreado resalta parte de la zona preamorfizada con una concentración casi nula de C.

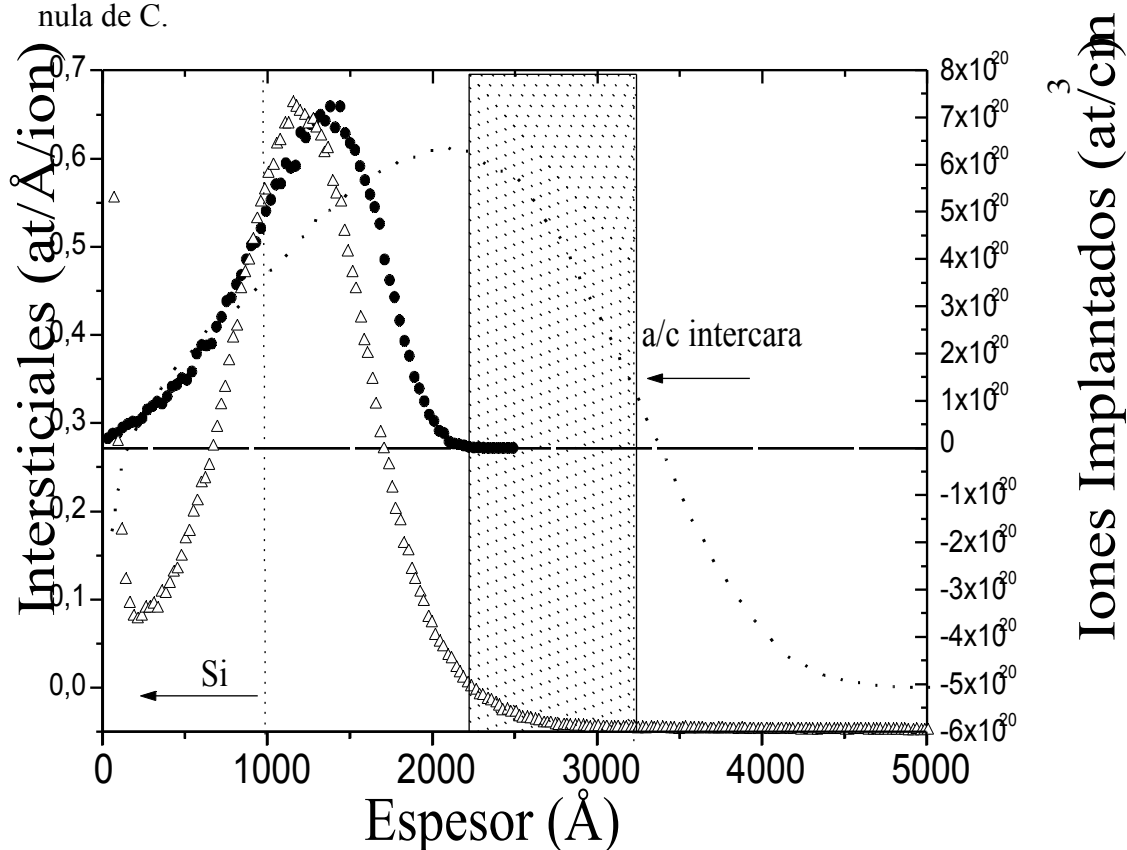


Figura 4.33 Distribución de los intersticiales de Si generados por la implantación de Si (referida a la escala de la izquierda) y C. Se incluyen también medidas SIMS del perfil de carbono (línea con triángulos) y la curva de simulación de TRIM (línea con círculos).

Con el fin de obtener el pico de carbón en el interior de la zona amorfizada, la implantación de C se efectúa a 40 keV y 9×10^{15} aion/cm². La implantación de carbono crea en el material su propio exceso de intersticiales (I). Como se trata de iones ligeros se puede suponer que estamos en la aproximación (+1) I [28], es decir la adición de un intersticial por cada ion implantado y por lo tanto la distribución de intersticiales de exceso coincide de forma aproximada con la distribución de iones de carbón.

Estas condiciones de implantación deberían haber resultado en la formación de una capa con un máximo de concentración en torno al 1.5%. El perfil SIMS, sin embargo, indica que la cantidad introducida es sensiblemente superior a la esperada: 2.8%. La calibración SIMS se ha efectuado con standards conteniendo cantidades de carbón conocidas, por tanto el error asociado a esta medida es relativamente bajo. Desconocemos el origen de tal diferencia que tal vez puede deberse al uso de una dosis algo superior durante la implantación. Debe remarcarse esta diferencia ya que la introducción de cantidades importantes de carbono dificulta la incorporación de C en sitios sustitucionales. Este hecho fue observado por Strane *et al.* [10] que apuntan que cuando se usan dopajes de C superiores al 2% el crecimiento pseudomórfico es imposible, generándose capas llenas de defectos y con un bajo nivel de incorporación de C. Según Strane, es la naturaleza defectuosa de la capa lo que impide la incorporación, debido a que los átomos de C quedan ‘atrapados’ en estas zonas defectuosas.

A pesar de la elevada cantidad de carbono introducida, los resultados obtenidos muestran incorporaciones sustitucionales del orden de 0.3-0.4 %, valores superiores a los obtenidos por Strane en condiciones de recocido similares. La baja incorporación puede relacionarse con la presencia de intersticiales de Si en exceso. Su distribución es próxima a la distribución de iones implantados debido al desfase entre las distribuciones de intersticiales y vacantes.

Tersoff [29] realizó una simulación empleando potenciales empíricos clásicos para obtener las energías de formación de los diferentes defectos de C en silicio. El defecto con una menor energía y por tanto el más estable es el C sustitucional ocupando posiciones de la red del Si. Comparando las energías del carbón sustitucional y el intersticial puede comprobarse que la existencia de silicio intersticial puede desplazar el C de su posición sustitucional para formar C intersticial en la configuración (100) dividida. Este intersticial puede asimismo enlazarse con otro C sustitucional. La ventaja de este tipo de unión es que el estrés compresivo asociado al C intersticial tiende a cancelar el estrés de tensión del C sustitucional. Estos complejos pueden por tanto

formarse en el material reduciendo el estrés asociado y limitando la cantidad de C sustitucional en el sistema. Estudios realizados por Gösele *et al.* [30] han mostrado que la precipitación de C en silicio es un proceso bastante difícil y que puede tener lugar solamente en presencia de una concentración suficientemente elevada de intersticiales de Si o de oxígeno [20]. Gösele asocia la precipitación del carbono en forma de complejos SiC o de aglomerados con la disminución en volumen atómico. El carbón ocupa un volumen inferior al del silicio. El volumen libre creado, favorece una pequeña disminución de la energía de nucleación y por tanto el crecimiento de los aglomerados de intersticiales que contienen átomos de carbón. En las muestras (SPE de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$) que hemos crecido en este trabajo este fenómeno es relevante. Durante la implantación con C a temperaturas elevadas parte del material ha recristalizado, lo que induce la formación de complejos intersticiales. De hecho los intersticiales de Si generados por la implantación de C, pueden efectivamente actuar como trampas para los átomos de C formando los complejos SiC antes mencionados. Cowen *et al.* [28] han mostrado que casi la totalidad de átomos de C son susceptibles de enlazarse con intersticiales de silicio con un factor $n_c = 1,15$. En el caso contrario, si el material fuese totalmente amorfo durante el proceso de recristalización sería previsible que una parte importante del C se incorporase en sitios sustitucionales.

Es muy importante señalar el hecho de conseguir el crecimiento epitaxial en fase sólida de las aleaciones de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ a temperaturas bajas de 450°C , teniendo en cuenta que la presencia de carbón tiende a retardar la cinética de crecimiento y la necesidad de recurrir a temperaturas elevadas para la SPE. Del análisis por TEM, se observa que la muestra *as implanted* a 450°C está parcialmente recristalizada. La zona cristalizada coincide con el cuadrado señalado en la figura 4.33. Esta zona es próxima a la intercara a/c, y debido a la despreciable cantidad de carbón que contiene puede recristalizar por SPE a bajas temperaturas. En la curva *rocking* de esta muestra, se observa la presencia de un pico de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$, con una posición angular cercana al sustrato y un aspecto poco definido en comparación con los recocidos realizados a 750°C . La incorporación de carbono es baja (del orden de 0.20%) aunque el hecho de implantar a 450°C ha posibilitado la formación de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$. No existen antecedentes en la literatura de formación de este tipo de capas (aún cuando el contenido en carbono sea algo inferior a los reportados por otros autores) a una temperatura tan baja. En el capítulo 5, mediante los resultados de simulación, se obtendrá información adicional que ayudará a entender mejor el proceso de formación de las aleaciones en cuestión.

El origen de esta incorporación está asociado a las condiciones de implantación, ya que se ha observado que a 450°C se consigue la recristalización de la zona cercana a la

intercara formada básicamente por silicio, mientras la zona con un contenido superior de carbono tiene poca cristalinidad (ver figura 4.17). La implantación de C con una dosis elevada ha permitido una amorfización parcial de la estructura recristalizada. A temperaturas superiores a los 700°C se consigue completar el proceso de la epitaxia. Teniendo en cuenta que las muestras de Si implantadas son tipo N, es probable que la presencia de impurezas de fósforo en el material ayude en cierto modo a que la recristalización tenga lugar a temperaturas más bajas.

Por otro lado, la comparación entre el perfil SIMS después de un recocido RTA a 750°C durante 30 s y otro durante 180 min en un horno convencional muestra la baja difusividad de los átomos de C y a su vez confirma que éstos no se encuentran en posiciones intersticiales libres (ver figura 4.34).

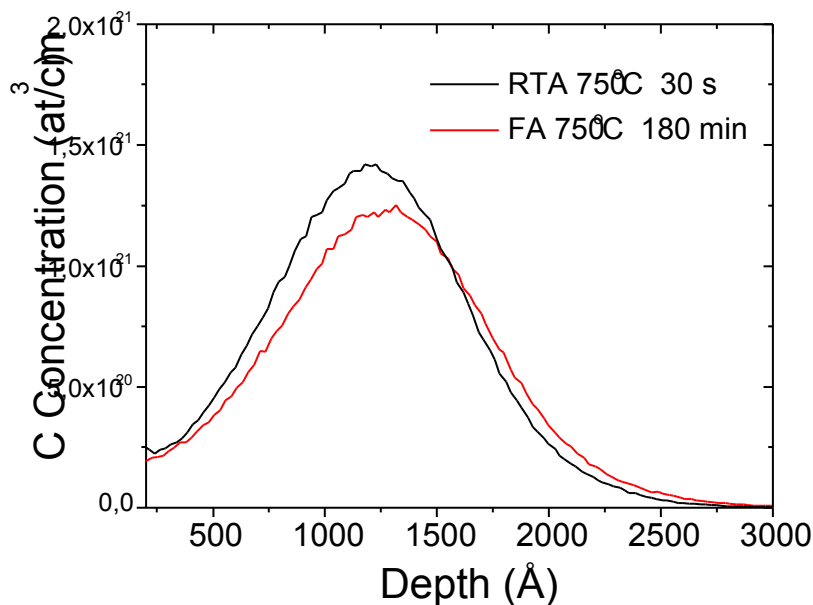


Figura 4.34 Perfiles de SIMS comparando la señal de C después de los tratamientos térmicos a $T=750^\circ\text{C}$ durante 30 s en RTA y 180 min en FA.

De hecho la diferencia entre ambos perfiles puede explicarse a través de la difusividad de los átomos sustitucionales de C que según Newman y Wakefield [31] es:

$$D = 1.9\exp(-3.1/kT) \quad [4-3]$$

siendo, K la constante de Boltzman.

Extrapolando a 1023K esta expresión da un valor de $D=10^{-16}$ cm²/s, lo que implicaría en un tiempo de 180 min una distancia promedio recorrida ($x = (Dt)^{1/2}$) de unos 100Å, que concuerda con lo observado mediante SIMS. Así pues, los átomos intersticiales de C deben formar parte de complejos que poseen una menor movilidad a estas temperaturas. De las observaciones por TEM, también, se comprobó la presencia de los defectos “rod – like” Por debajo de la intercara amorfo/cristal. Éstos están asociados con la aglomeración de intersticiales de exceso de Si producidos por la implantación de iones de Si. Los átomos de silicio que han sido desplazados de sus posiciones y se encuentran a una profundidad superior a la del rango proyectado del carbono, no se sitúan de una manera aleatoria en la red, sino que tienden a aglomerarse para minimizar la energía elástica acumulada. La configuración más favorable en este caso es la formación de defectos "rod-like", llamados también los defectos {113} porque es el plano donde se agrupan los átomos. Estos defectos, han sido observados en otros trabajos [32,33]. Para un balance térmico relativamente bajo, es decir, para valores de temperatura inferiores a 900°C, se observan los defectos {113} que son otra configuración estable para precipitar los intersticiales en forma de defectos extrínsecos [34,35]. Los defectos {113} tienen una forma alargada según las direcciones <110> y se sitúan en planos {113}. Éstos siempre aparecen detrás de la antigua intercara amorfo / cristal (a/c), y por lo tanto no pueden ser debidos a la recristalización en fase sólida ya que desde el principio se acumulan en la parte cristalina. En la literatura se han realizado numerosos estudios para comprobar el origen y la naturaleza de estos defectos. El modelo que les describe mejor es el modelo de aglomeración de defectos puntuales. Este último se basa sobre el hecho que durante la etapa de preamorfización, un gran numero de defectos puntuales creados debido a las colisiones entre los iones energéticos y los átomos del substrato pueden atravesar la intercara c/a y detenerse en la zona cristalina. Al activar el proceso, hay recombinación térmica de intersticiales y vacantes. Después los átomos de silicio que superan esta etapa, se aglomeran formando los defectos {113}.

Igualmente, se observó una baja incorporación de carbono en sitios sustitucionales en las muestras depositadas por CVD. Este hecho está probablemente relacionado con la presencia de oxígeno en las capas. Los resultados de SIMS revelaron un valor de la proporción de oxígeno de 0.70 a 3.5% en las muestras Si₈C₈ y Si₆C₆, respectivamente. El oxígeno se incorpora en la red de silicio en sitios intersticiales y su precipitación está

asociada con un aumento en volumen atómico. La energía interfacial de SiO_2/Si se estima en el rango $[90 - 500]\text{erg/cm}^2$ [36]. En cambio el carbón se disuelve en el silicio ocupando sitios sustitucionales y su precipitación está asociada con una disminución del volumen atómico. En principio la compensación en volumen puede ocurrir bajo dos criterios: (i) directamente formando precipitados que contienen a la vez carbono y oxígeno en proporciones iguales, o (ii) la precipitación por separado del carbono y oxígeno, donde los intersticiales emitidos durante el crecimiento de los precipitados de oxígeno son absorbidos y intervienen en el crecimiento de los precipitados de carbono. Taylor *et al.* han calculado la energía interfacial de los precipitados de carbón σ_c . Asumiendo que la energía de las bandas Si-Si es de 2 eV y SiC-SiC es de 4 eV, el valor de σ_c es de 8000 erg/cm^2 . Debido al valor elevado de la energía interfacial de los precipitados, el carbón no puede precipitar sólo, si no siempre en presencia de impurezas en este caso oxígeno. Además, la baja incorporación de carbono en el caso de estas muestras no solamente se puede relacionar con la presencia de oxígeno, también, hay que tener en cuenta la temperatura de descomposición de la molécula *TMS*. A 750°C , esta temperatura no es lo suficiente elevada para permitir la total descomposición de la molécula y por lo tanto la presencia de compuestos o de enlaces tipo metil y etil en el material limita la incorporación de carbono sustitucional. Aumentando la temperatura de deposición entorno 850°C , favorecemos más la descomposición de *TMS*, sin embargo, a estas temperaturas se asiste a una pérdida de carbono en sitios sustitucionales, tal como hemos visto en el caso de las muestras implantadas. Entonces para depositar las aleaciones de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ utilizando *TMS* como fuente de carbono hay que llegar a un compromiso entre la temperatura de descomposición de la molécula de *TMS*, y la temperatura ideal para la total incorporación de carbón en sitios sustitucionales.

REFERENCIAS

- [1] J. W. Strane., H. J. Stein., S. R. Lee., S. T. Picraux., J. K. Watanabe., J. W. Mayer. *J. Appl. Phys.* 76(nº 6) (1994): 3656.
- [2] L. Laanab. "Junctions ultra minces dans le silicium: etude structurale et origine des defauts introduits par une etape de preamorphisation". Tesis doctoral. Toulouse 1993.
- [3] A. Claverie., L. Laanab., C. Bonafos., C. Bergand., A. Martinez., D. Mathiot. *Inst and Meth- B* 96 (1995): 202-209.
- [4] G. L. Olson., J. A. Roth. "Handbook of crystal Growth, thin films and epitaxy". V 3ª (1994): 257-311.
- [5] K. S. Jones., D. Venables. *J. Appl. Phys.* 69 (1991): 2931.
- [6] A. R. Powell., K. Ebrel., F. E. Legoues., B. A. Ek., S. S. Iyer. *J. Vac. Sci. Technol. B* 11(1993): 1064-1068.
- [7] P. C. Kelires. *Phys. Rev. B* 55 (1997) 8787.
- [8] S. S. Iyer., K. Ebrel., M. S. Goorsky., F. K. Legoues., J- C. Tsang. *Appl. Phys. Lett.* 60 (3) (1992): 356.
- [9] A. Claverie., C. Bonafos., D. Mathiot. *J. Appl. Phys.* 83 (1998): 3008.
- [10] J. W. Strane., S. R. Lee., H. J. Stein., S. T. Picraux., J. K. Watanabe., J. W. Mayer. *J. Appl. Phys.* 79 (1996): 637-646.
- [11] D. C. Paine., D. J. Howard., N. G. Stoffel., J. A. Horton. *J. Mat. Res.* 5 (1990): 1023.
- [12] A. Bourret. *Inst. Phys. Conf. Ser.* 87 (1987): 39.
- [13] H. Bener., J. Vauhellemont. *Phys. Stat. Sol.* 107 (1988): 435.
- [14] J. V. Lauduyt., A. Beveirman. J. Vanhellemont., H. Bener. *Inst. Phys. Conf. Ser.* 100 (1989): 1-10.
- [15] J. L. Hoyt., T. O. Mitchell., K. Rim., D. Singh., J. F. Gibbons. *Electrochemical Society. Proceedings.* 97 (1997): 1255-1265.
- [16] S. Senz., A. Plöbl., U. Gösele., S. Zerlauth., J. Strangl., G. Bauer.. *Appl. Phys. A* 67 (1998): 147.
- [17] Y. Wie., R. M. Wallace., A. C. Seabaugh. *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996): 1270.
- [18] T. O. Mitchell. J. L. Hoyt. J. F. Gibbons. *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997): 1688-1690.
- [19] H. J. Osten., J. Griesche., S. Scalese. *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999): 836
- [20] U. Gösele. "Oxygen, carbon, hydrogen and nitrogen in crystalline silicon" edited by J. C. Mikkelsen., J. S. Pearton., J. W. Cobelt., S. J. Rennycook. *Mat. Res. Soc.* (1986): 419.
- [21] M. W. Dashiell., L. V. Kulik., D. Hits., J. Kolodzey., G. Waston. *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998): 833.
- [22] A. R. Powell., K. Ebrel., B. A. Ek., S. S. Iyer. *J. Cryst. Growth.* 127 (1993): 425.

- [23] A. Leycuras. "Role of oxygen in the formation of voids at the SiC- Si interface". *Appl. Phys. Lett.* 72 (n° 12) (1997): 1533-1535.
- [24] N. Nakamura., T. Ohshima., K. Nakagawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992): 3375-3378.
- [25] T. T. Cheng. M. Aindow. *Philip. Mag. Lett.* 62 (1990): 239.
- [26] T. T. Cheng., P. Pirouz., J. A. Powell. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 148 (1989): 229.
- [27] M. Aindow., T. T. Cheng., P. Pirouz. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 162 (1990): 445.
- [28] N. E. B. Cowen., A. Cacciato., J. S. Custer., F. W. Saris., W. Vandervorts. *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996): 1150.
- [29] J. Tersoff. *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990): 1757.
- [30] W. J. Taylor., T. Y. Tan., U. Gösele. *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993): 3336.
- [31] R. C. Newman., J. Wakefield." *Metalurgy of semiconductor materials* " Edited by J. B. Shroeder. 15 (1962): 201.
- [32] C. Bonafos"Rôle des défauts end off range dans la diffusion anormale du bore dans le silicium". Tesis doctoral 1996.
- [33] R. Roman., M. E. Law., V. Krishanmoorthy., K. S. Jones. *Appl. Phys. Lett.* 74 (5) (1999): 700-702.
- [34] H. O. Kirchner. *Acta Met.* 21(1973): 85.
- [35] Y. Adda., J. M. Dupony., J. Philibert., Y. Quéré."Eléments de métallurgie physique". Conferencia 1990.
- [36] J. R. Patel."Semiconductor silicon" Edited by H. R. Huff., R. J. Kriegler., Y. Takeishi. (1981): 189.