

SUMARIO

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
5.5.CONCLUSIONES.....	168
REFERENCIAS.....	169

5.1. INTRODUCCIÓN: TEORÍA DINÁMICA DE RAYOS X.

Como ya se observó en el capítulo 3 la extracción de datos estructurales utilizando la posición de los picos de difracción conlleva un grado de error insatisfactorio en capas que poseen picos poco definidos como es en el presente trabajo. Además, la interferencia de las ondas provenientes de la capa fina y del substrato produce un desplazamiento de la posición del pico correspondiente a la capa fina [1]. Por ello, la manera más elegante y exacta para extraer composición, espesores y otros parámetros estructurales del perfil de difracción es a través de la modelización y ajuste de la curva *rocking*. Este análisis suele realizarse mediante teoría de difracción cinemática o dinámica [2]. La teoría cinemática, que es una aproximación de la teoría dinámica al despreciar los efectos de extinción, es aplicable cuando el poder reflectante máximo es del orden del 6%, lo que equivale a trabajar con capas suficientemente gruesas [3]. La teoría dinámica, presenta sin embargo, el inconveniente de requerir tiempos de cálculo bastante superiores. Por ello, en este trabajo se ha optado por utilizar la teoría dinámica pero en la aproximación de láminas [4], lo que reduce considerablemente el tiempo de cálculo.

La teoría general de la difracción de rayos X que tiene en cuenta de forma correcta la absorción, sea por efecto fotoeléctrico o difusión Compton, y la extinción (difusión coherente o difracción) del campo de ondas en un medio cristalino, se denomina teoría dinámica de difracción de rayos X. Es una teoría de primer orden, dado que considera la desviación con respecto a la unidad del índice de refracción hasta el primer orden, y la variación de las amplitudes complejas sobre una longitud de onda también hasta el primer orden. Cuando el cristal es homogéneo, y por tanto sólo existe variación en la dirección perpendicular a la superficie, el cambio en las amplitudes complejas de los rayos X con la profundidad es descrito con exactitud por la ecuación de Takagi-Taupin, derivada inicialmente por Takagi [5] y de forma independiente por Taupin. [6]. Esta ecuación se expresa:

$$\begin{aligned}
 i \frac{\lambda}{\pi} \beta_0 \mathbf{V} \cdot \mathbf{D}_0(\mathbf{r}) &= \psi_0 \mathbf{V} \cdot \mathbf{D}_0(\mathbf{r}) + \psi_H \mathbf{V} \cdot \mathbf{D}_H(\mathbf{r}) \\
 i \frac{\lambda}{\pi} \beta_H \mathbf{V} \cdot \mathbf{D}_H(\mathbf{r}) &= \psi_0 \mathbf{V} \cdot \mathbf{D}_H(\mathbf{r}) + \psi_H \mathbf{V} \cdot \mathbf{D}_0(\mathbf{r}) - \alpha_H \mathbf{V} \cdot \mathbf{D}_H(\mathbf{r})
 \end{aligned} \quad [5-1]$$

donde $D_{0,H}(\mathbf{r})$ son las amplitudes complejas de la onda incidente (0) y difractada (H), $\beta_{0,H}$ los vectores de onda de la onda incidente y difractada, y ψ_H es el parámetro de desviación, que se describe con posterioridad.

La función de onda $\psi_{0,H}$ se escribe

$$\psi_{0,H} = - \frac{e^2}{mc^2} \frac{\lambda^2}{\pi} \frac{F_{0,H}}{V} \quad [5-2]$$

y $F_{0,H}$ son los factores de estructura de la onda incidente y difractada.

Estas ecuaciones expresan la variación espacial de las amplitudes complejas de la onda incidente y difractada a lo largo de la dirección incidente y difractada, respectivamente. Klar y Rusticheli [7] han utilizado esta ecuación para el estudio de la difracción de cristales curvos. Estos autores han derivado una expresión más conveniente para el análisis que nos interesa en este trabajo, escribiendo la dependencia de la amplitud de difusión de la siguiente forma:

$$i \frac{dX}{dA} = (1 + ik)X^2 - 2(y + ig)X + (1 + ik) \quad [5-3]$$

donde $X = \check{D}_H(r) / \sqrt{b} \check{D}_0(r)$, es la amplitud de difusión, $b = |\gamma_0 / \gamma_H|$, y $\gamma_{0,H}$ son los cosenos directores de la radiación incidente y difractada con respecto a la normal a la superficie. Las restantes variables se expresan así:

$$\begin{aligned} A &= [\pi |\psi'_H| / \lambda \sqrt{\gamma_0 \gamma_H}] z; \\ \psi_{0,H} &= \psi'_{0,H} + i \psi''_{0,H}; \quad g = [(1+b)\psi''_0] / 2 |\psi'_H| \sqrt{b} \\ y &= [(1+b)\psi'_0 - b \alpha_H] / 2 |\psi'_H| \sqrt{b}; \quad k = \psi''_H / \psi'_H \end{aligned} \quad [5-4]$$

El espesor de las diferentes capas se denomina z y se introduce en el parámetro A . El factor de estructura contiene el desorden producido en el cristal durante la implantación a través del vector de desplazamiento atómico, u . Así, si F_H^0 es el factor de estructura del cristal perfecto, F_H en el cristal real se escribe $F_H = F_H^0 \exp[-(8\pi^2 \sin^2 \theta_B / \lambda^2) u^2] = F_H^0 \exp[-L_H^2]$. L_H es el factor de desorden asociado a cada lámina. Según un análisis realizado por Servidori *et al.* [8,9] este parámetro puede oscilar entre 0-5. Valores superiores del factor de desorden no introducen una mejora significativa del ajuste. Cuando $L_H=5$ se considera que el material está totalmente desordenado. Así pues, el valor de L_H extraído del ajuste de la curva *rocking* nos

proporciona información del daño producido en el material durante la implantación y su posible ordenamiento durante los recocidos posteriores.

La parte real de los factores atómicos de difusión presentes en el factor de estructura se han

calculado mediante la expresión empírica $f(\sin\theta / \lambda) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i \sin^2\theta / \lambda^2) + c$. Esta

ecuación se obtiene a partir de un ajuste de los valores determinados mediante funciones de onda de Hartree-Fock [10]. Estos factores son correctos para átomos aislados y no permite variaciones en la forma de la nube electrónica debido al enlace químico. Sin embargo, esta aproximación es aceptable ya que en átomos suficientemente pesados hay muchos más electrones en capas profundas que electrones de enlace. También se han incluido en el factor atómico de difusión las partes real e imaginaria del factor anómalo de difusión [11].

Los esfuerzos del material se tienen en cuenta en el parámetro α_H ,

$$\alpha_H = -2(\epsilon_1 - \epsilon_2) \sin 2\theta_B - (c_1 \epsilon_1 + c_2 \epsilon_2) \quad [5-5]$$

En esta expresión, que no incorpora los efectos de refracción, θ es la diferencia entre el ángulo incidente, θ_0 , en la superficie de la muestra y el ángulo cinemático de Bragg, θ_B , del sustrato. ϵ_1, ϵ_2 son los esfuerzos perpendicular y paralelo a la superficie, respectivamente.

$$y \quad \begin{aligned} c_1 &= \cos^2 \varphi \tan \theta_B \pm \sin \varphi \cos \varphi \\ c_2 &= \sin^2 \varphi \tan \theta_B \mp \sin \varphi \cos \varphi \end{aligned} \quad [5-6]$$

el signo superior se utiliza para el ángulo de $\theta_B -$ con respecto a la superficie de la muestra, y el signo inferior para $\theta_B +$, siendo φ el ángulo entre la superficie y el plano difractante. La ecuación [5-5] es válida para $\theta \rightarrow 0$, es decir valores de desajuste pequeños. Un valor elevado de θ produce desviaciones importantes en las posiciones de los picos y debe acudir a soluciones exactas o de segundo orden [12,13]. Nosotros hemos optado por la expresión simplificada debido a la proximidad de los picos de difracción respecto al pico principal del sustrato, lo que refleja valores de θ relativamente pequeños.

Larson y Barhost [14] utilizaron la ecuación anterior para analizar la distribución en profundidad de los esfuerzos creados en cristales de silicio implantados y recristalizados mediante láser. Estos autores descompusieron la ecuación [5-3] en dos ecuaciones reales acopladas $X=X_1+iX_2$, y integraron numéricamente cada ecuación para obtener la curva *rocking*. Posteriormente, Wie *et al.* [3] toman un camino ligeramente diferente al integrar la ecuación [5-3] directamente obteniendo una ecuación recursiva que permite un cálculo

relativamente sencillo de la amplitud difractada. Esta ecuación ha sido la utilizada en el presente trabajo como base para el ajuste de las curvas *rocking*. La integración de [5-3] conduce a

$$X(A) = \frac{sX_0 + i(B + CX_0) \tan[s(A - A_0)]}{s - i(C + BX_0) \tan[s(A - A_0)]} \quad [5-7]$$

donde $X(A_0) = X_0$; $B = -(1 + ik)$; $C = y + ig$; $s = \sqrt{C^2 - B^2}$, y $|X(0)|^2$ es la reflectividad en la superficie de la muestra.

Generalmente, la muestra suele dividirse en un número finito de láminas y en cada una de ellas se asume un valor promedio de los esfuerzos y el nivel de desorden existentes.

La condición inicial correspondiente al cristal infinito se escribe [4]

$$X_0 = -\frac{B}{C - \sqrt{C^2 - B^2}} \quad [5-8]$$

Así la curva *rocking* se calcula utilizando [5-7] y [5-8], y dando a cada lámina valores correctos de espesor, esfuerzo y desorden. Una vez calculado el valor de X_0 para el sustrato, se introduce este valor en [5-7] y se calcula $X(A_1)$ para la 1ª capa; seguidamente, se calcula $X(A_2)$ para la 2ª capa, utilizando el valor previamente calculado de $X(A_1)$, y así sucesivamente hasta que se llega a la superficie de la muestra.

En el modelo utilizado para las capas heteroepitaxiales crecidas en sustratos (001) se ha asumido que la distorsión es tetragonal y que las intercaras son perfectamente coherentes. Generalmente, en sistemas simples con pocos defectos es posible obtener un buen ajuste entre los datos experimentales y la estructura modelo propuesta. Cuando el sistema consta de un número elevado de multicapas, el ajuste es mucho más problemático y el método de minimización empleado es crítico para la obtención de resultados coherentes. Si además existe una considerable relajación del parámetro de red y/o presencia de numerosos defectos en la estructura debe incorporarse al modelo una componente de scattering incoherente que de cuenta de la radiación difusa producida por las zonas incoherentes del material [15]. Ello es debido a que en este caso las ondas difundidas se encuentran con ‘obstáculos’ y se produce una cantidad importante de difusión incoherente. Para determinar si existe relajación parcial en la estructura lo usual es comparar las reflexiones de curvas simétricas y asimétricas. Como en nuestras capas este método conduce a resultados poco fiables se prefirió utilizar un método mucho más exacto como es la obtención de mapas del

espacio recíproco y la medida del valor de q paralelo y q perpendicular a partir de ellos como vía para determinar el grado de relajación (ver apartado 4.1.5).

5.2. MINIMIZACIÓN MULTIDIMENSIONAL USANDO RUTINAS TIPO SIMPLEX.

El proceso de ajuste de los valores obtenidos a partir de la ecuación [5-7] con los datos experimentales ha sido realizado mediante una minimización multidimensional basada en algoritmos tipo Simplex. En particular, la gran cantidad de variables susceptibles de ajuste y la dificultad de obtener las derivadas primeras de la ecuación recurrente utilizada en el cálculo de las curvas *rocking* ha motivado que utilizemos el proceso de minimización desarrollado por Nelder y Mead en 1965 [16], denominado Método Simplex Descendiente [17].

A continuación describimos brevemente este método y su aplicación al ajuste de las curvas *rocking* en doble y triple eje. Como hemos apuntado anteriormente, una de las ventajas de este método estriba en que sólo requiere evaluaciones de la función a minimizar y no derivadas de ésta. Por ello, no es muy eficiente en el número de evaluaciones de la función que se deben realizar, pero a menudo es el método más directo para minimizar funciones con un comportamiento poco predecible.

El simplex es una figura geométrica de N dimensiones, con $N+1$ vértices interconectados por segmentos lineales, caras poligonales, etc... En tres dimensiones es un tetraedro, no necesariamente regular. El simplex tiene que ser necesariamente no degenerado. En N dimensiones el proceso de minimización es mucho más complicado que en una dimensión y por tanto, lo que se hace es proveer a nuestro algoritmo con $(N+1)$ vectores independientes de N variables que sirve de estimación inicial definiendo un simplex. El proceso que sigue el algoritmo utilizado en este trabajo se ilustra esquemáticamente en la figura 5.1. La mayoría de los pasos realizados mueven el punto del simplex en el que la función es máxima a través de la cara opuesta del simplex a un punto de valor inferior. Estos pasos se denominan reflexiones, y se construyen de tal manera que se mantiene el volumen del simplex y consecuentemente su carácter no-degenerado. Una secuencia adecuada de estos pasos converge necesariamente hacia el mínimo de la función. El criterio de terminación se adopta cuando la función a minimizar decrece en un valor inferior a un límite prefijado. Como es difícil evaluar si el mínimo alcanzado es local o total, a menudo es conveniente reiniciar el proceso utilizando como uno de los puntos de inicio del simplex el mínimo obtenido.

La modelización utilizada asume valores constantes de los esfuerzos perpendiculares y del factor de Debye para cada una de las láminas. Otro parámetro a ajustar es el espesor de las

láminas. Así pues el número total de variables de ajuste es $3*N$, lo que puede llegar a representar 60 variables independientes en sistemas de 20 capas.

Para obtener una minimización razonable en tiempo de cálculo y valor de la función χ^2 es necesario iniciar el proceso con un perfil relativamente próximo al perfil deseado. Por ello, es importante tener una estimación *a-priori* de cómo pueden ser los perfiles de espesor y de los esfuerzos perpendiculares. En este trabajo se han utilizado los resultados de la simulación mediante TRIM y los resultados SIMS en cuanto a la incorporación de C. Típicamente, el primer ajuste se realiza manteniendo una relación de proporcionalidad entre el factor de Debye y el esfuerzo perpendicular y minimizando los valores de espesor y esfuerzo perpendicular de forma simultánea. Una vez se ha obtenido un ajuste razonable se libera la ligadura sobre el factor de Debye y se realiza el proceso de minimización final con todas las variables independientes. La minimización continúa hasta que la función χ^2 alcanza un valor suficientemente bajo, o bien el simplex converge. Suele ser recomendable, reiniciar el programa usando como punto inicial del simplex el mínimo encontrado previamente. La función χ^2 utilizada se define como

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{p_i}{k} \log \frac{I_i^{calc}}{I_i^{exp}} \quad [5-9]$$

donde k es el número de puntos, p_i el peso asociado a cada punto e I_i^{calc}, I_i^{exp} los datos calculados y experimentales.

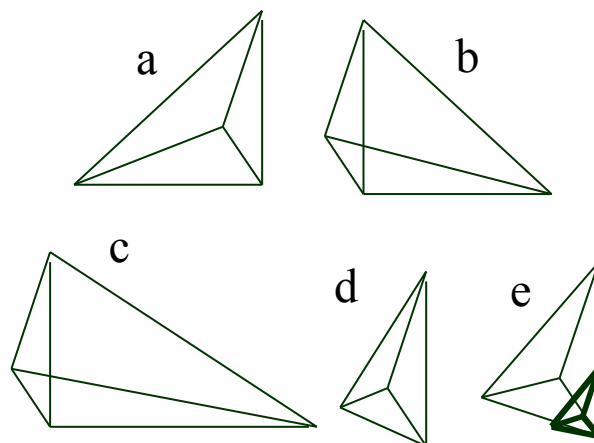


Figura 5.1 Pasos realizables de la figura simplex para alcanzar la minimización. a) simplex en el inicio del proceso. b) reflexión alejándose del punto máximo, c) reflexión y expansión alejándose del punto de máximo, d) contracción en una dimensión, e) contracción multidimensional hacia el punto mínimo.

5.3. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA DE SIMULACIÓN

El programa de simulación se ha estructurado tal y como se muestra esquemáticamente en el diagrama de flujo. Consta fundamentalmente de tres partes: i) el programa principal que contiene las llamadas a las diferentes subrutinas y las entradas/salidas de datos, ii) la subrutina de cálculo de la reflectividad utilizando la ecuación recursiva (5.7) y iii) los algoritmos de minimización (hemos empleado básicamente la rutina amoeba del *Numerical Recipes in Fortran* [17])

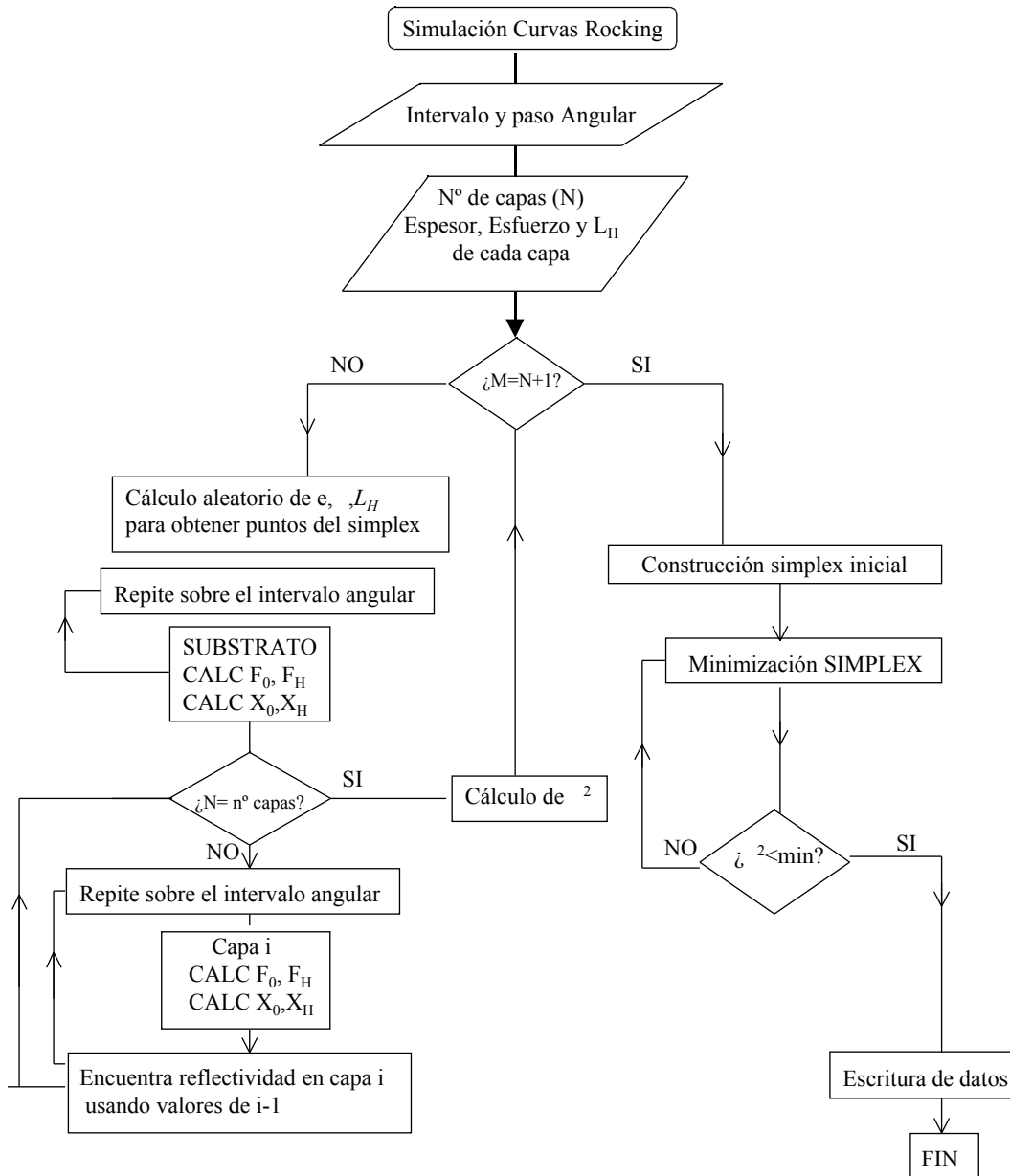


Figura 5.2 Diagrama de flujo representativo del programa de simulación realizado para calcular la reflectividad de sistemas de multicapas y su ajuste con un perfil experimental.

5.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados del ajuste y los perfiles de esfuerzos y desorden obtenidos a partir de éste. Inicialmente se consideran las capas implantadas con Si y recocidas tanto en horno convencional como RTA (datos presentados en el capítulo 3). Posteriormente se amplía el análisis a las muestras implantas con C (capítulo 4).

5.4.1. Muestras implantadas con Silicio.

Tal y como se discutió en el capítulo 3 la implantación con Si a dosis y energías relativamente elevadas introduce un desorden importante en el material. El ajuste de la curva *rocking* nos permite evaluar los cambios ocasionados por la implantación. Como puede verse en la figura 25 del capítulo 3 la curva *rocking* de la muestra *as-implanted* presenta una serie de picos en la zona de ángulos inferiores al del sustrato. Este comportamiento sugiere que se ha formado una capa amorfa enterrada. Si la capa amorfa se extendiera hasta la superficie la curva *rocking* no presentaría oscilaciones, ya que se destruye la estructura interferométrica tipo Bragg. Prueba de este comportamiento lo revela la simulación de una estructura de este tipo presentada en la figura 5.3. En el caso de muestras con capas amorfas enterradas el ajuste es problemático, ya que no puede obtenerse un valor único del esfuerzo perpendicular en la capa amorfa. De hecho, para un espesor dado, existe un número discreto, en principio infinito, de valores que dan lugar a curvas *rocking* idénticas [9].

En la muestra *as-implanted* la amplitud y distancia de separación de las franjas de interferencia está relacionada con el espesor de la zona amorfizada y la distancia a la superficie de las intercaras amorfo/cristal. Cuando se efectúa el recocido la zona amorfa recristaliza conservando la posición de las intercaras y el nivel de tensiones asociados a las zonas de defectos *End-of-Range* [8].

La figura 5.4.a muestra el perfil experimental y el correspondiente ajuste obtenido para la muestra recocida mediante RTA a 600°C y la 5.4.b los perfiles de esfuerzos perpendiculares y desorden asociados a las diferentes láminas. Como puede verse el ajuste es relativamente bueno, considerando que se han utilizado 20 capas y 60 parámetros independientes de ajuste. Los perfiles revelan de forma clara que la muestra antes del recocido tenía una capa amorfa enterrada entre aproximadamente 800-2300 Å y que a estas profundidades hay dos zonas con un nivel elevado de tensiones. Existe una cierta discrepancia entre la distancia a la que se encuentra la intercara inferior obtenida mediante el ajuste y la observada por TEM, que es de unos 3000 Å. Sin embargo, la forma del perfil de tensiones coincide, al

menos cualitativamente, con los perfiles de concentración encontrados por SIMS o TRIM (figura 4.33).

La expansión de la red en el material implantado revela que la contribución a los esfuerzos está dominada por defectos tipo intersticiales. Estas zonas corresponden a las regiones donde han nucleado defectos debido a la recombinación de intersticiales de exceso. En el perfil de esfuerzos también se observa una zona de tensiones negativas cerca de la intercara superior a/c. La introducción de esta zona es necesaria para reproducir la pequeña ‘bolsa’ existente en el lado de ángulos positivos de la curva *rocking* experimental. Su existencia puede asociarse a una zona donde hay un exceso inicial de vacantes, que han sobrevivido a la recombinación de los pares de Frenkel creados durante la implantación. Este exceso proviene de la asimetría existente entre vacantes e iones intersticiales durante el proceso de implantación, lo que produce una zona rica en intersticiales cerca de la intercara a/c y una zona rica en vacantes a una profundidad sensiblemente inferior. Sorprendentemente, y de acuerdo con la simulación, después de la recristalización esta zona de baja densidad persiste. Como era de esperar, el perfil de desorden tiene una evolución similar al de los esfuerzos perpendiculares. El valor elevado cerca de la intercara superior a/c está en concordancia con la existencia de un número importante de vacantes o regiones de menor densidad, lo que equivale a considerar una amplitud de vibración superior de los átomos en esta región del cristal.

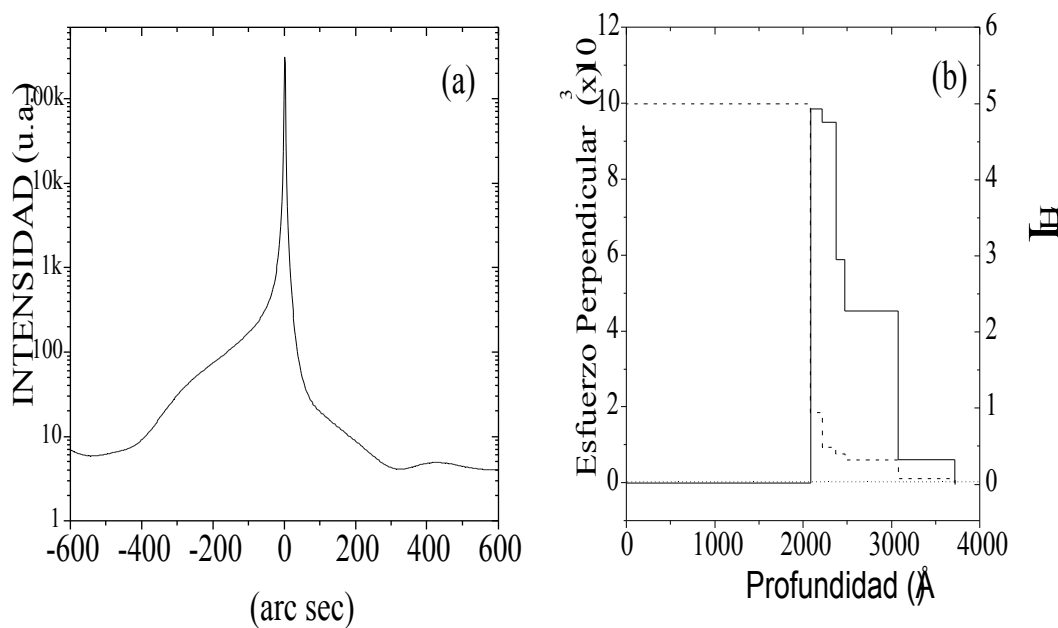


Figura 5.3 (a) Curva *rocking* simulada de la estructura de multicapas representada en la gráfica (b), que corresponde a una capa amorfa que se extiende hasta la superficie. Perfiles del esfuerzo perpendicular (línea continua) y desorden estático, L_H , (línea discontinua)

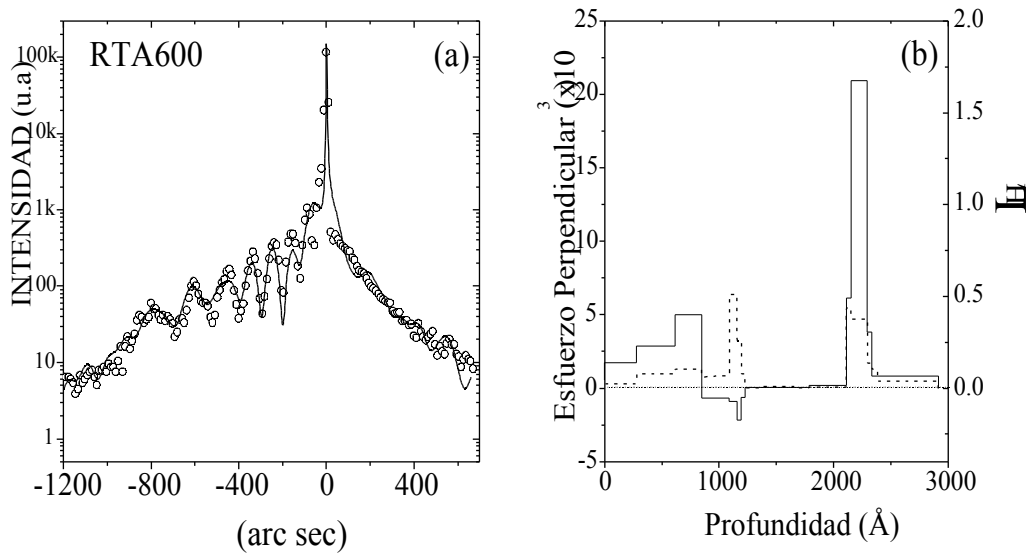


Figura 5.4 (a) Curva *rocking* experimental (círculos) y el resultado del ajuste (línea continua) de las muestras de Si implantadas con Si a 180 keV y recristalizada mediante RTA a 600°C. (b) Perfiles del esfuerzo perpendicular (línea continua) y desorden estático, L_H , (línea discontinua) que dan lugar a la curva continua representada en (a).

Como característica más relevante del perfil de la figura 5.5 cabe destacar que al aumentar la temperatura de recocido se produce una reordenación de la red y consecuentemente una ligera disminución de los esfuerzos de compresión asociados a los intersticiales de exceso. Por otro lado, el perfil es relativamente similar al obtenido por la curva RTA 600.

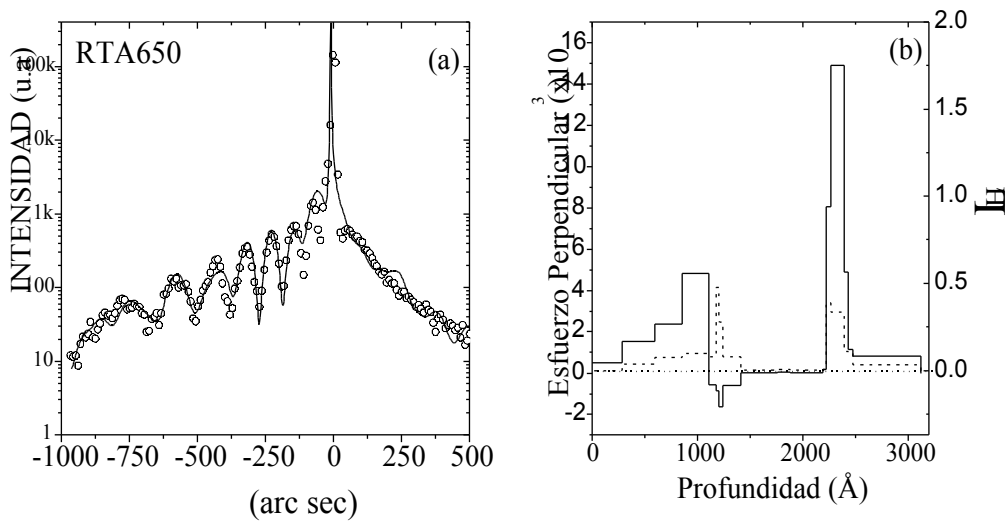


Figura 5.5. (a) Curva *rocking* experimental (círculos) y el resultado del ajuste (línea continua) de las muestras de Si implantadas con Si a 180 keV y recristalizada mediante RTA a 650°C. (b) Perfiles del esfuerzo perpendicular (línea continua) y desorden estático, L_H , (línea discontinua) que dan lugar a la curva continua representada en (a).

Como puede verse en las figuras 5.4 y 5.5 todavía se observan de forma notable los picos asociados a las zonas en compresión. Esto significa sencillamente que las temperaturas utilizadas no han sido lo suficientemente elevadas como para recuperar completamente el material del daño sufrido durante la implantación.

El tratamiento con un horno convencional a 650°C durante 60 min presenta resultados similares. Es decir, la existencia de picos debido a las zonas de esfuerzos de compresión y los efectos de interferencia entre éstas. Sin embargo, a 700°C la curva *rocking* es sustancialmente diferente. Se observa una clara disminución de las franjas de interferencia lo que en principio podría atribuirse a una reconstrucción epitaxial de la red al aumentar la temperatura. Sin embargo, el elevado ruido de fondo existente en la zona de ángulos negativos sugiere, al contrario, que de hecho lo que ha sucedido es la nucleación de defectos secundarios que limitan los fenómenos de interferencia constructiva entre los haces incidente y difractado. Así pues, en este caso existe una fuerte contribución de difusión incoherente provocada por los defectos que perturban los campos asociados.

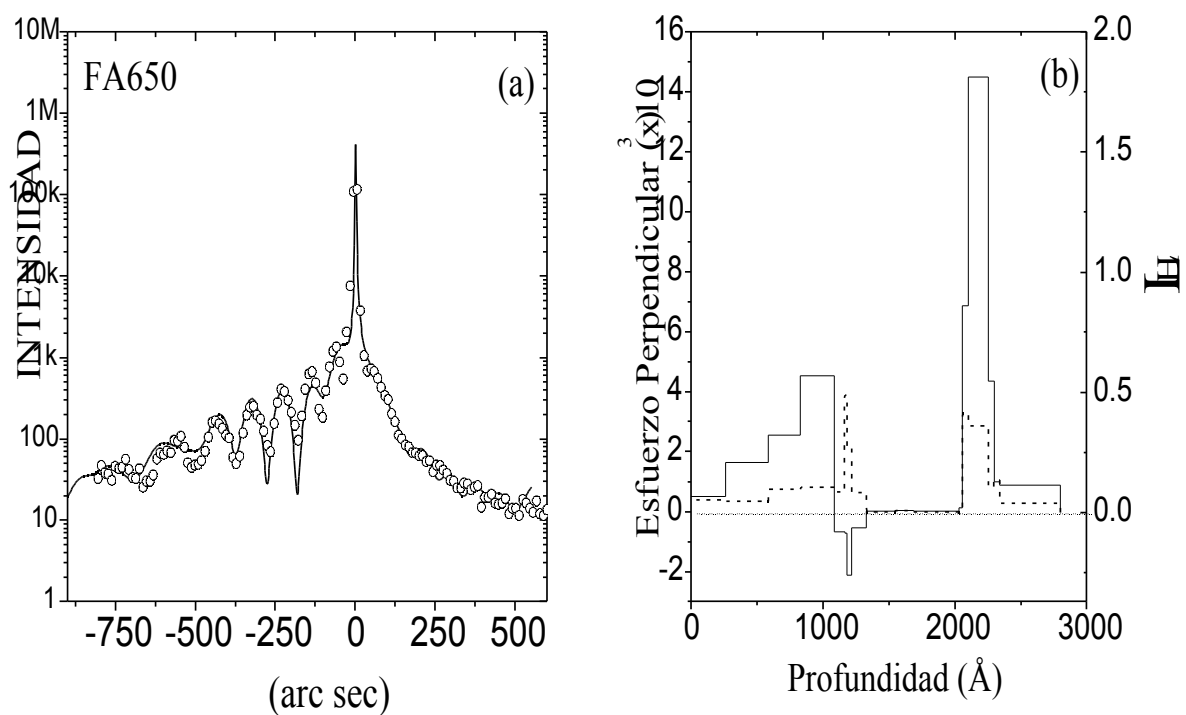


Figura 5.6 (a) Curva *rocking* experimental (círculos) y el resultado del ajuste (línea continua) de las muestras de Si implantadas con Si a 180 keV y recristalizada mediante FA a 650°C . (b) Perfiles del esfuerzo perpendicular (línea continua) y desorden estático, L_H , (línea discontinua) que dan lugar a la curva continua representada en (a).

De hecho, para lograr un ajuste aceptable hemos tenido que aumentar considerablemente el nivel de desorden existente en las diferentes zonas del material y disminuir la profundidad a la que se encuentra la intercara inferior amorfo/cristal. El perfil obtenido en este caso, no es enteramente satisfactorio, pues proporciona valores de espesor algo inferiores a lo que sería de esperar. De hecho, para hacer un análisis adecuado de esta muestra debería tenerse en cuenta de forma explícita la existencia de defectos y la contribución de la difusión incoherente al perfil de difracción. La complicación añadida asociada a este tipo de análisis nos ha impedido presentarla en el formato actual de esta tesis doctoral, aunque es uno de nuestros objetivos a corto plazo.

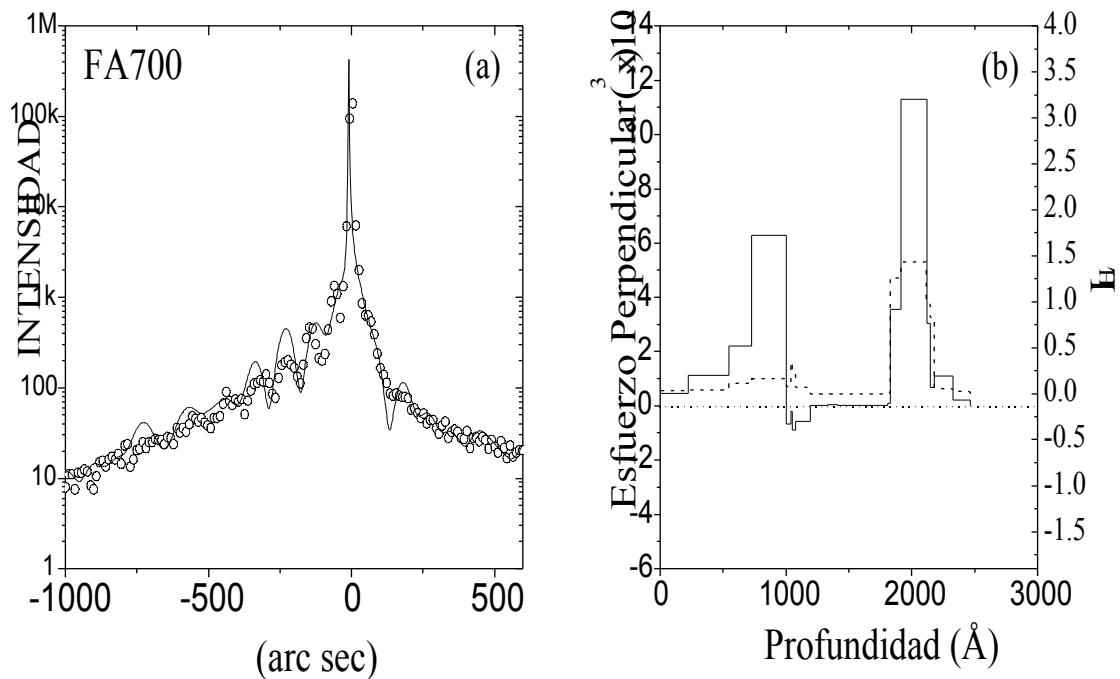


Figura 5.7 (a) Curva *rocking* experimental (círculos) y el resultado del ajuste (línea continua) de las muestras de Si implantadas con Si a 180 keV y recristalizada mediante FA a 700°C. (b) Perfiles del esfuerzo perpendicular (línea continua) y desorden estático, L_H , (línea discontinua) que dan lugar a la curva continua representada en (a).

5.4.2. Muestras Implantadas con Carbón

Los resultados de la simulación permiten determinar con bastante exactitud el nivel de C sustitucional existente en las diferentes láminas. Debido al perfil gaussiano de la implantación (ver figura 4.1.b) se espera que el perfil de C sustitucional tenga una distribución de ese mismo tipo. En la figura 5.8 se muestran los resultados del ajuste efectuado en la muestra recocida mediante RTA a 750°C. Dado el grado de complejidad de

la estructura, el ajuste reproduce relativamente bien las principales características del perfil. A la derecha del pico principal de Si (004) se observa un pico amplio correspondiente a la aleación $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$. El perfil de esfuerzos perpendiculares refleja la existencia de esfuerzos de compresión debido a los intersticiales de exceso y una zona de tensión cerca de la intercara superior producido por la incorporación de C sustitucional en sitios de la red del silicio. El nivel de incorporación es bajo en comparación con el nivel total de carbón introducido. Esto indica que una gran cantidad de carbón se encuentra ocupando posiciones intersticiales. Este carbón intersticial tiene una fuerte tendencia a interactuar con los intersticiales de exceso del silicio y formar complejos Si-C. Por ello, se introducen en la red esfuerzos de signo positivo que pueden compensar parcialmente los esfuerzos negativos inducidos por la presencia del C en sitio sustitucionales. Así pues, el valor de concentración de Carbón obtenido mediante el proceso de ajuste representa una estimación a la baja del contenido real en la estructura. Esta tendencia a formar complejos Si-C ya ha sido discutida con detalle en el capítulo 4. La región comprendida entre la aleación y la intercara inferior a/c corresponde a una zona con contenido en C muy bajo pero que fue amorfizada durante la implantación con Si (ver figura 4.33). El resultado del ajuste proporciona un valor promedio de C sustitucional de 0,15% y un espesor total de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ de 750 Å (Tabla 5.1). La ausencia de un perfil plano de C (equivalente al de esfuerzos perpendiculares, fig.5.4.b) en la región $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ es consecuencia de las condiciones de implantación utilizadas.

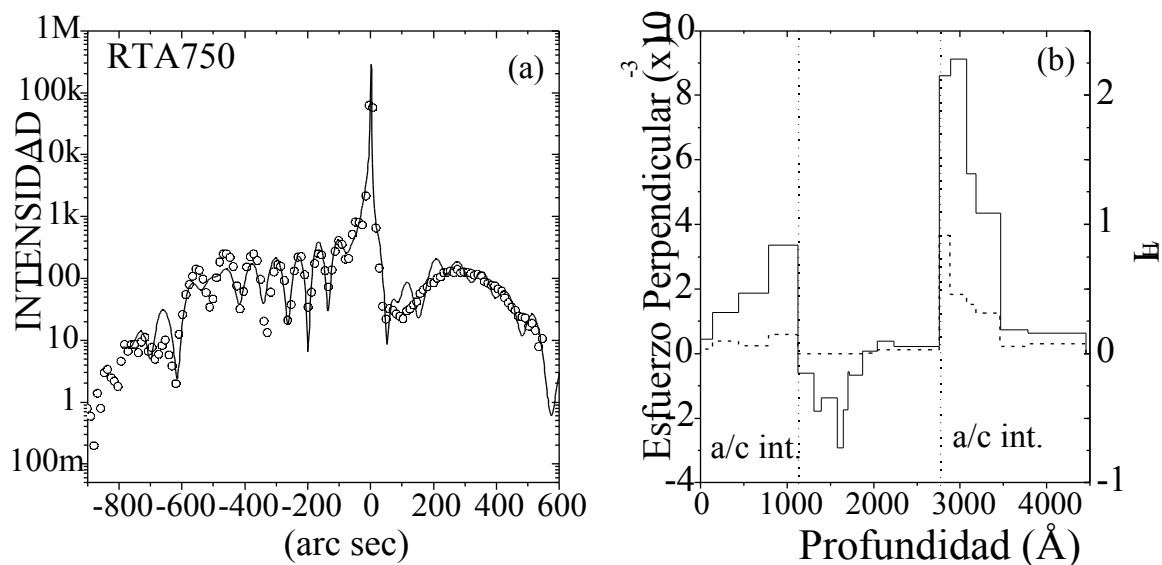


Figura 5.8 (a) Curva *rocking* experimental (círculos) y el resultado del ajuste (línea continua) de las muestras de Si implantadas con Si a 180 keV y recristalizada mediante RTA a 750°C. (b) Perfiles del esfuerzo perpendicular (línea continua) y desorden estático, L_H , (línea discontinua) que dan lugar a la curva continua representada en (a).

La disminución de la concentración de C substitucional en la muestra recocida RTA a 850°C puede apreciarse en la figura 5.9. En este caso la concentración promedio de C es de 0,09%, mientras que el espesor de la aleación ha decrecido considerablemente hasta unos 340 Å, (tabla 5.1).

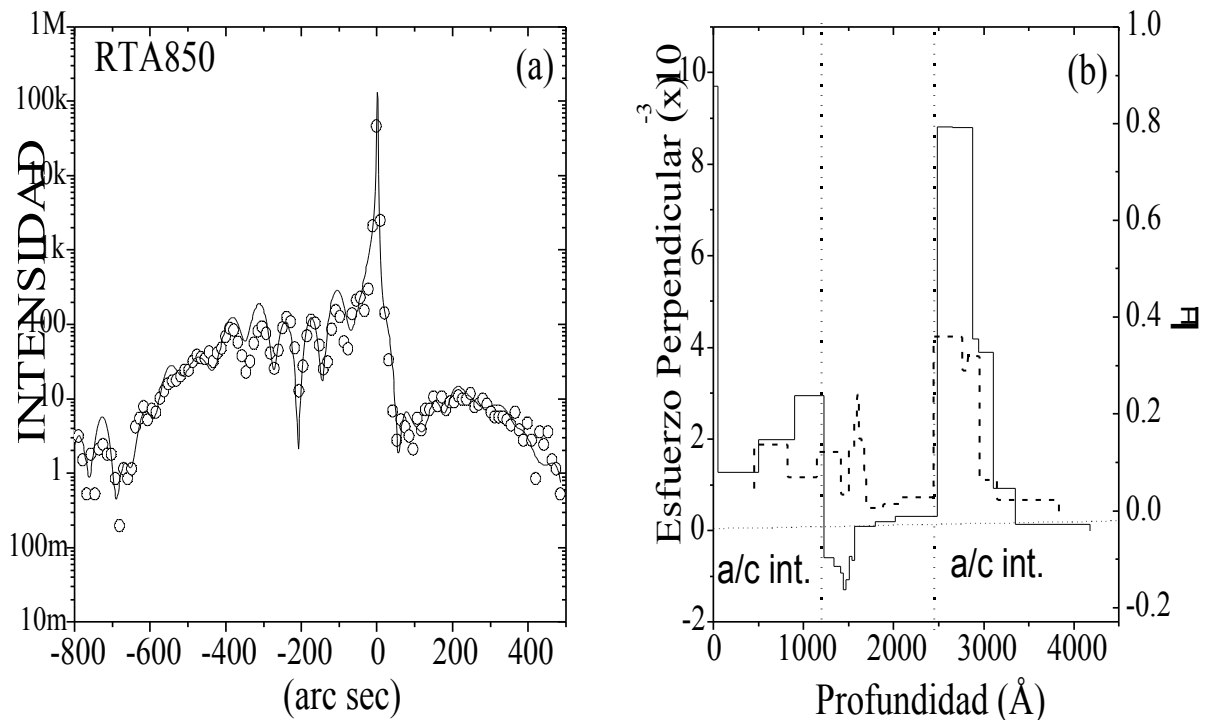


Figura 5.9 (a) Curva *rocking* experimental (círculos) y el resultado del ajuste (línea continua) de las muestras de Si implantadas con Si a 180 keV y recristalizada mediante RTA a 850°C . (b) Perfiles del esfuerzo perpendicular (línea continua) y desorden estático, L_H , (línea discontinua) que dan lugar a la curva continua representada en (a).

Los recocidos en hornos convencionales son más problemáticos desde el punto de vista del ajuste. A 700°C todavía se puede hablar de un ajuste coherente, con resultados próximos al caso de RTA 750°C , es decir $C_{\text{promedio}}=0,145\%$ y espesor total de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ de 789 Å. Los tiempos de recocido elevados favorecen una nucleación secundaria de defectos, probablemente relacionada con la generación de complejos Si-C y el desorden que introducen en la estructura cristalina, que hacen decrecer los picos de interferencia haciendo inviable la simulación si consideramos la presencia de láminas pseudomórficas. De hecho, puede verse en la figura 5.10 que a 750°C , existe una rápida degradación de la

estructura. A tiempos y temperaturas superiores (figuras 4.5) la curva *rocking* presenta niveles de scattering muy elevados en la zona de ángulos bajos, resultado de la difusión incoherente de distintas zonas del material y el ajuste, en la aproximación de capas totalmente tensionadas, no reproduce de forma adecuada la estructura del material.

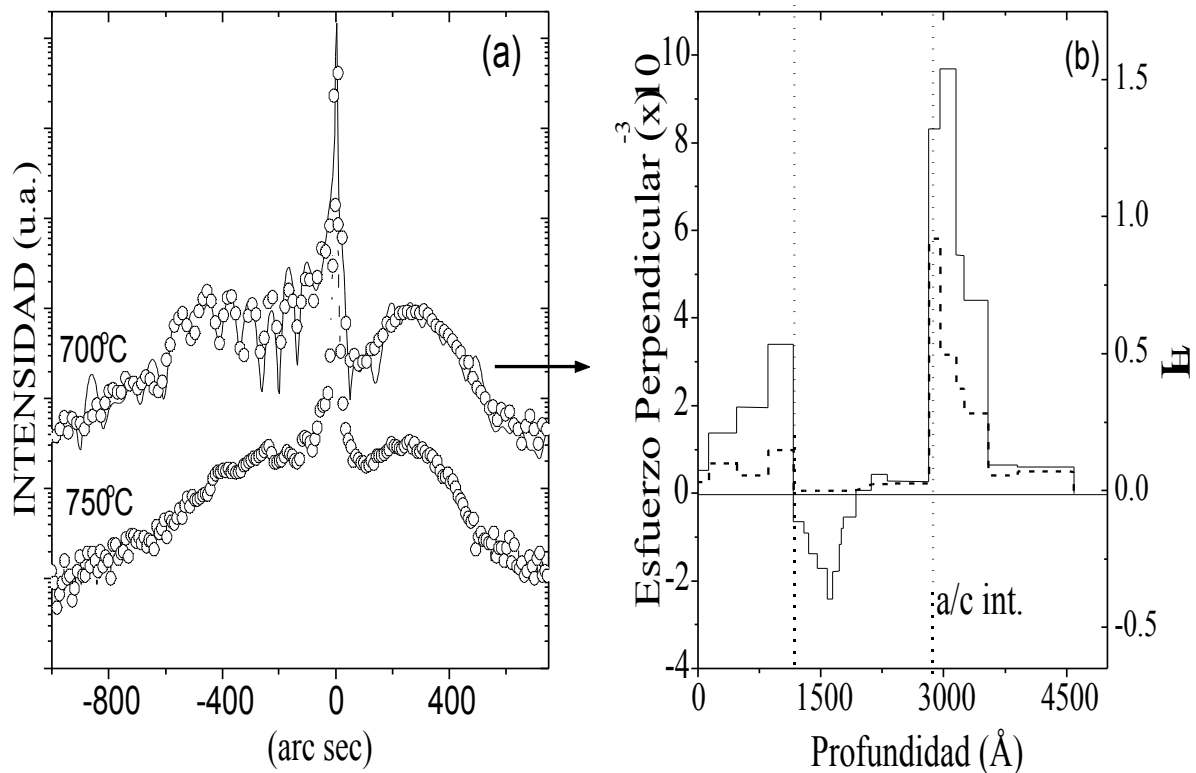


Figura 5.10 (a) Curva *rocking* experimental (círculos) y el resultado del ajuste (línea continua) de las muestras de Si implantadas con Si a 180 keV y recristalizada mediante FA a 700°C y 750°C. (b) Perfiles del esfuerzo perpendicular (línea continua) y desorden estático, L_H , (línea discontinua) que dan lugar al ajuste de la muestra recocida a 700°C.

En la Tabla 5.1 se especifican los valores de la composición de C y los espesores de las multicapas obtenidos a partir del ajuste para las muestras RTA750, RTA850 y FA700. También se incluye el valor promedio para cada una de las muestras.

Nº Capa	Espesor (Å)	C subst. (%)	C Prom. (%) Esp. total (Å)	χ^2
RTA 750				
1	150	0,08	0,15 749	0,078
2	20	0,075		
3	54	0,21		
4	67	0,37		
5	187	0,17		
6	88	0,22		
7	183	0,07		
RTA850				
1	30	0,08	0,095 342	0,081
2	31	0,07		
3	37	0,13		
4	28	0,16		
5	32	0,12		
6	70	0,10		
7	114	0,07		
FA700				
1	131	0,07	0,14 789	0,041
2	57	0,10		
3	100	0,17		
4	124	0,21		
5	66	0,32		
6	84	0,21		
7	21	0,14		
8	23	0,09		
9	183	0,07		

Tabla 5.1 Valores de espesor y concentración de la región $Si_{1-y}C_y$ obtenidos a partir de la simulación dinámica.

5.5. CONCLUSIONES

- Un estudio detallado a través del ajuste de las curvas *rocking* mediante teoría dinámica de rayos X, ha proporcionado una gran información sobre las capas implantadas con silicio y carbono y la distribución del daño causado por la implantación. Además, ha permitido una estimación de los espesores de las capas, la composición y otros parámetros estructurales de los perfiles de difracción.
- El proceso de ajuste ha sido realizado mediante una minimización multidimensional basada en algoritmos tipo simplex.
- En el caso de las muestras implantadas con silicio y recocidas en hornos RTA a $T = 600$ y 650°C , se observa la presencia de picos asociados a las zonas en compresión. La expansión de la red revela que la contribución a los esfuerzos esta denominada por defectos tipo intersticiales. Las muestras recocidas en hornos convencionales a $T = 650^{\circ}\text{C}$ presentan resultados similares. Sin embargo, a $T = 700^{\circ}\text{C}$, se observa una disminución de las franjas de interferencia que está asociada con la existencia de defectos y la contribución de la difusión incoherente al perfil de difracción.
- En el caso de las muestras implantadas con carbono previamente amorfizadas, se ha podido determinar con bastante exactitud el nivel de carbono sustitucional en las capas. El nivel de incorporación es bajo en comparación con el nivel de carbono total introducido. Esta baja incorporación esta asociada con la presencia de un exceso de intersticiales de Si y la posterior formación de los complejos SiC. El resultado del ajuste de la muestra RTA a 750°C , proporciona un valor promedio de C sustitucional de 0,15% y un espesor total de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ de 750 \AA . Al aumentar la temperatura de recocida se asiste a una disminución de la concentración de C sustitucional. En el caso de la muestra recocida a 850°C la concentración promedio de C es de 0,09%, mientras que el espesor de la aleación ha decrecido considerablemente hasta unos 340 \AA . Los recocidos realizados en hornos convencionales, el ajuste de la muestra recocida a $T = 700^{\circ}\text{C}$ proporciona resultados próximos a los encontrados en el caso de RTA 750°C , un valor promedio de C de 0,14% y un espesor total de 766 \AA . A 750°C (FA), existe una rápida degradación de la estructura. A tiempos y temperaturas superiores la curva *rocking* presenta niveles de scattering muy elevados en la zona de ángulos negativos haciendo inviable el ajuste mediante el método empleado en este trabajo.

Referencias

- [1] C.R.Wie. J.Appl.Phys. 66 (1989): 985.
- [2] W.H.Zachariasen. Theory of X-ray diffraction in crystals. Wiley, Nueva York, 1941.
- [3] V.S.Speriosu., T.Vreeland. J.Appl.Phys. 56(1984): 1591.
- [4] C.R.Wie., T.A.Tombrello., T.Vreeland. J.Appl.Phys. 59 (1986): 3743.
- [5] S.Takagi, Acta Crystallogr. 15 (1962): 1311
- [6] D.Taupin. Bull.Soc.Franc.Miner.Crystallogr. 87 (1964): 469.
- [7] B.Klar Rusticheli., F.Rusticheli. Nuovo Cimento **B13**, 249 (1973).
- [8] S.Millita., S.Servidori. J.Appl.Phys. 79 (1996): 8278.
- [9] S.Millita., S.Servidori. J.Appl.Cryst.. 28 (1995): 666.
- [10]B.Mann. Acta Cryst. **A24** (1968): 321.
- [11] International tables of Crystallography
- [12] R.Zaus. J.Appl.Cryst., 26 (1993): 801.
- [13] M.Servidori., F.Cembali., R.Fabbri., A.Zani. J.Appl.Cryst., 25 (1992): 46.
- [14] B.C.Larson., J.F.Barhost. J.Appl.Phys. 51 (1980): 3181.
- [15] P.F.Fewster. J.Appl.Cryst. 25 (1992): 714.
- [16] J.A.Nelder., R. Mead. Computer Journal. 7 (1965): 308.
- [17] W.H.Press., S.A.Teukolsky., W.I.Vetterling., B.P.Flannery. Numerical Recipes in Fortran. Cambridge University Press, 1992.

Conclusiones generales

En este trabajo se ha estudiado el crecimiento epitaxial de capas de silicio sobre sustrato de Si (001) y capas pseudomórficas de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ utilizando silano y tetramilsilano como gases precursores en el crecimiento vía Deposición Química en Fase Vapor y una dosis de implantación de carbono elevada en el crecimiento de Epitaxia en Fase Sólida. A continuación se exponen las principales conclusiones que podemos extraer de este trabajo.

Sobre el crecimiento de las capas de Si sobre Si (001) mediante LPCVD:

1. A fin de depositar una capa de Si directamente sobre Si, se hace un tratamiento con hidrógeno previo a la deposición, en el interior del reactor LPCVD. El proceso de eliminación del óxido nativo de la superficie tiene una efectividad relacionada con la presión a la que se realiza. Las condiciones para conseguir una eliminación del óxido a temperatura bajas de 950°C y así evitar la formación de cavidades en la superficie son las de un tratamiento con H_2 ($\dot{V}_{\text{H}_2} = 4\text{l/min}$) a una presión de 35 Torr, añadiendo un flujo de silano, SiH_4 , bajo, del orden de $0.3\text{ cm}^3/\text{min}$ durante 5 min.
2. Se han preparado dos grupos de muestras con diferentes flujos de precursores. Se ha visto que la velocidad de crecimiento de las capas aumenta con la temperatura y con el flujo de H_2 y SiH_4 en la gama de presiones utilizadas. Es importante señalar que en las capas crecidas bajo las mismas condiciones de temperatura y flujo de SiH_4 , al aumentar el flujo de H_2 , aumenta la velocidad de crecimiento. Este comportamiento es sorprendente ya que el uso de flujos elevados de H_2 satura más la superficie con hidrógeno y por lo tanto la incorporación de adátomos de Si es más lenta. La causa de esta irregularidad proviene probablemente de la presencia de óxido nativo en los primeros instantes de crecimiento. También y como era previsible la reducción del flujo de SiH_4 ha influido en la disminución de la velocidad de crecimiento de las capas y por consiguiente favorece un crecimiento con una mejor calidad cristalina.
3. A temperaturas por debajo de 600°C es difícil que la capa crece respetando la orientación del sustrato. La dificultad proviene de la baja movilidad de los adátomos que no les permite adoptar las posiciones que dicta la presencia del sustrato monocristalino.
4. Se han obtenido capas epitaxiales con una calidad cristalina que se ve afectada por la presencia de defectos planares, principalmente micromaclas. Cuando la capa empieza a crecer con la influencia de la orientación del sustrato, aparece una textura $\{221\}$ producida por una matriz cristalina orientada (004) con maclas en los planos $\{111\}$.

5. A pesar de que el dispositivo experimental utilizado (normalmente empleado para crecer polisilicio) no es el más idóneo para la obtención de capas monocristalinas de elevada calidad, se han preparado capas de Si epitaxiales con una calidad cristalina comparable a la obtenida por métodos similares. La temperatura mínima de epitaxia ha sido del orden de 600°C. Bajo estas condiciones las capas han crecido libres de defectos, copiando la orientación del sustrato.
6. Las capas depositadas a temperaturas superiores de 700°C y flujos de gases precursores bajos, han crecido con una menor densidad de defectos y una menor desorientación de los planos {111} del material maclado con respecto a su orientación ideal. Al aumentar la temperatura de deposición la evolución hacia un material epitaxial con una densidad de maclado muy baja es evidente. A temperaturas de 800°C la capa esta orientada aleatoriamente con una estructura policristalina.

Sobre el crecimiento de Si mediante implantación iónica:

7. Se ha estudiado el crecimiento epitaxial del silicio a partir de la implantación iónica de Si en una red monocristalina de Si a energía de 180 keV y dosis de 5×10^{15} ion/cm². Estas condiciones de implantación resultaron en la formación de una capa enterrada de silicio amorfo con un espesor aproximado de 2000Å.
8. Las muestras recocidas a temperaturas de 650°C, han crecido pseudomórficamente con respecto al sustrato, con la presencia de máximos de interferencia en la zona de bajos ángulos con respecto al pico del sustrato. Estos máximos son consecuencia de las zonas con esfuerzos de compresión y de fenómenos de interferencia entre las distintas zonas.
9. 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.
10. Los recocidos realizados en hornos RTA a temperaturas de 600-650°C muestran un efecto poco importante sobre la forma de las curvas *rocking*, a pesar de que a estas temperaturas la cristalización es evidente. Por tanto, podemos pensar que, incluso después de cristalizar el perfil de tensiones es similar. Sin embargo, los recocidos a temperaturas superiores 650-700°C en hornos convencionales durante tiempos elevados si que producen modificaciones en el perfil *rocking*. Se observa fundamentalmente una atenuación de los máximos. Este hecho probablemente está relacionado con la introducción de defectos debido a las temperaturas elevadas. La

existencia de defectos puede inducir una relajación parcial del material y disminuir los fenómenos de interferencia entre las capas.

11. Un análisis detallado de la zona donde aparece la banda de defectos EOR ha mostrado la presencia de bucles de dislocaciones. 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 a/c, durante recocidos posteriores para restaurar el material del daño causado por la implantación.

Sobre el crecimiento de las capas $Si_{1-y}C_y$ mediante SPE y LPCVD:

12. Con el fin de obtener el pico de carbón en el interior de la zona amorfizada, la implantación de C se ha efectuado a 40 keV con una dosis de 9×10^{15} ion /cm². Estas condiciones de implantación deberían haber resultado en la formación de una capa con un máximo de concentración de C entorno al 1.5%. Sin embargo, las medidas SIMS mostraron que la cantidad introducida es sensiblemente superior a la esperada: 2.8%.
13. A pesar de la elevada cantidad de carbono introducido, los resultados obtenidos muestran incorporaciones sustitucionales del orden de 0.3-0.4 %, valores superiores a los obtenidos por otros autores en condiciones de recocido similares.
14. La baja incorporación de carbono esta relacionada con la presencia de intersticiales de Si en exceso. Los intersticiales generados actúan como trampas para los átomos de carbono formando complejos Si-C. La formación de estos complejos reduce el estrés asociado y limita la cantidad de C sustitucional en el sistema.
15. Se ha conseguido el crecimiento epitaxial en fase sólida de aleaciones de $Si_{1-y}C_y$ a temperaturas bajas de 450°C, teniendo en cuenta que la presencia de carbón retarda la cinética de crecimiento. No existen antecedentes en la literatura de la formación de este tipo de capas a esta temperatura, aún que el contenido en carbono sea reducido.
16. El crecimiento de las capas de $Si_{1-y}C_y$ está limitado por la formación 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 capas con mejor calidad cristalina. A temperaturas elevadas de 950°C, la fracción de carbono sustitucional disminuye utilizando hornos RTA. En los recocidos realizados mediante FA la temperatura y el tiempo resultaron suficientes para precipitar todo el carbono y degradar la SPE.
17. A partir de las medidas SIMS se observa la baja difusividad de los átomos de C y a su vez se confirma que éstos no se encuentran en posiciones intersticiales libres.
18. El análisis por TEM de las capas ha mostrado la presencia de defectos “rod – like” por debajo de la intercara a/c. Éstos están asociados con la aglomeración de

intersticiales de exceso de Si producidos por la implantación. Los átomos de Si que han sido desplazados de sus posiciones teóricas, no se sitúan de una manera aleatoria en la red, sino que tienden a aglomerarse para minimizar la energía elástica acumulada.

19. Se han crecido capas de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ mediante Depósito Químico del Vapor a baja presión, usando como precursores silano, SiH_4 , y tetrametilsilano, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, como fuente de carbono en el rango de temperaturas 700-900°C.
20. Igualmente, en las capas depositadas por CVD se observa una baja incorporación de C en sitios sustitucionales. En este caso la baja incorporación de carbono está relacionada con la presencia de un nivel elevado de oxígeno. A pesar del proceso de limpieza efectuado por H_2 , los perfiles de SIMS mostraron la presencia de óxido superficial. La mayor cantidad de oxígeno es una indicación de que el óxido se forma durante la bajada de temperatura desde el ataque con H_2 a $T=950^\circ\text{C}$ hasta la temperatura de deposición.

Sobre la simulación de las capas implantadas:

21. Un estudio detallado a través del ajuste de las curvas *rocking* mediante teoría dinámica de rayos X, ha proporcionado una gran información sobre las capas implantadas con silicio y carbono y la distribución del daño causado por la implantación. Además, ha permitido una estimación de los espesores de las capas, la composición y otros parámetros estructurales de los perfiles de difracción.
22. El proceso de ajuste ha sido realizado mediante una minimización multidimensional basada en algoritmos tipo simplex.
23. En el caso de las muestras implantadas con silicio y recocidas en hornos RTA a $T = 600$ y 650°C , se observa la presencia de picos asociados a las zonas en compresión. La expansión de la red revela que la contribución a los esfuerzos esta denominada por defectos tipo intersticiales. Las muestras recocidas en hornos convencionales a $T= 650^\circ\text{C}$ presentan resultados similares. Sin embargo, a $T = 700^\circ\text{C}$, se observa una disminución de las franjas de interferencia que está asociado con la existencia de defectos en el material y la contribución de la difusión incoherente al perfil de difracción.
24. En el caso de las muestras implantadas con carbono previamente amorfizadas, se ha podido determinar con bastante exactitud el nivel de carbono sustitucional en las capas. El nivel de incorporación es bajo en comparación con el nivel de carbono total introducido. Esta baja incorporación esta asociada con la presencia de un exceso de intersticiales de Si y la posterior formación de los complejos SiC . El resultado del ajuste de la muestra RTA a 750°C , proporciona un valor promedio de C sustitucional de 0,15% y un espesor total de $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ de 750 Å. Al aumentar la temperatura de recocido se asiste a una disminución de la concentración de C

substitucional. En el caso de la muestra recocida a 850°C la concentración promedio de C es de 0,09%, mientras que el espesor de la aleación ha decrecido considerablemente hasta unos 340 Å. Los recocidos realizados en hornos convencionales, el ajuste de la muestra recocida a $T=700^{\circ}\text{C}$ proporciona resultados próximos a los encontrados en el caso de RTA 750°C , un valor promedio de C de 0,14% y un espesor total de 766 Å. A 750°C (FA), existe una rápida degradación de la estructura. A tiempos y temperaturas superiores la curva *rocking* presenta niveles de scattering muy elevados en la zona de ángulos negativos haciendo inviable el ajuste mediante el método empleado en este trabajo.