

Para comparar la calidad entre las muestras, es interesante calcular el valor de la relación de intensidades entre los planos {111} del material maclado y los {111} del sustrato. En este caso se han determinado los scans de la reflexión (111) de las muestras Si-3, Si-4, Si-5, Si-6 y Si-7. Se define el factor R como el cociente entre la intensidad máxima de los planos {111} a  $\theta = 15^\circ$  y la intensidad máxima de los planos {111} a  $\theta = 54^\circ$ :

$$R = I_{\{111\}_{15^\circ}} / I_{\{111\}_{54^\circ}} \quad [3-5]$$

La figura 3.11, representa los scans de las muestras Si-3, Si-4, Si-5 y Si-7, a  $\theta = 0, 90, 180$  y  $270^\circ$ . Todas las muestras tenían un tamaño aproximado de 6,5 mm x 5mm. Las medidas se han hecho sin filtro de Ni, y con una apertura de haz de 1mm x 3mm, que asegura en todo momento que analizamos toda la superficie de la muestra. También, se ha tomado la precaución de medir sobre los cuatro polos de la (111) a  $\theta = 0, 90, 180$  y  $270^\circ$  para tener en cuenta las diferencias que pueden existir entre los picos. Comparando las curvas, en algunas muestras se ven ligeras diferencias entre los picos. En todas las muestras la señal resultante del material maclado es baja (intensidad máxima  $\sim 1K$ ), y por tanto, la densidad de defectos en el interior del material es suficiente para poderse detectar con precisión.

La tabla 3.3, resume los valores de la relación de intensidades, R, de las diferentes muestras.  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  representan los valores calculados a  $\theta = 0, 90, 180$  y  $270^\circ$ , respectivamente.  $R$  representa el valor medio de  $R_i$  ( $i=1,2,3,4$ ). Con el fin de hacer una comparación cuantitativa entre las muestras, debemos de tener en cuenta los espesores respectivos de las distintas. Las correcciones se han hecho normalizando por el espesor a través de las expresiones [14]:

$$I_{\{111\}_{45^\circ}} = \frac{I_0}{\exp - \frac{2\mu x}{\sin\theta}} \quad [3-6]$$

$$I_{\{111\}_{15^\circ}} = \frac{I_M}{1 - \exp - \frac{2\mu x}{\sin\theta}} \quad [3-7]$$

donde:  $\mu$  es el coeficiente de absorción del silicio,  $x$  representa el espesor de la capa,  $I_0$  y  $I_M$ , son las intensidades máximas medidas sobre los gráficos.

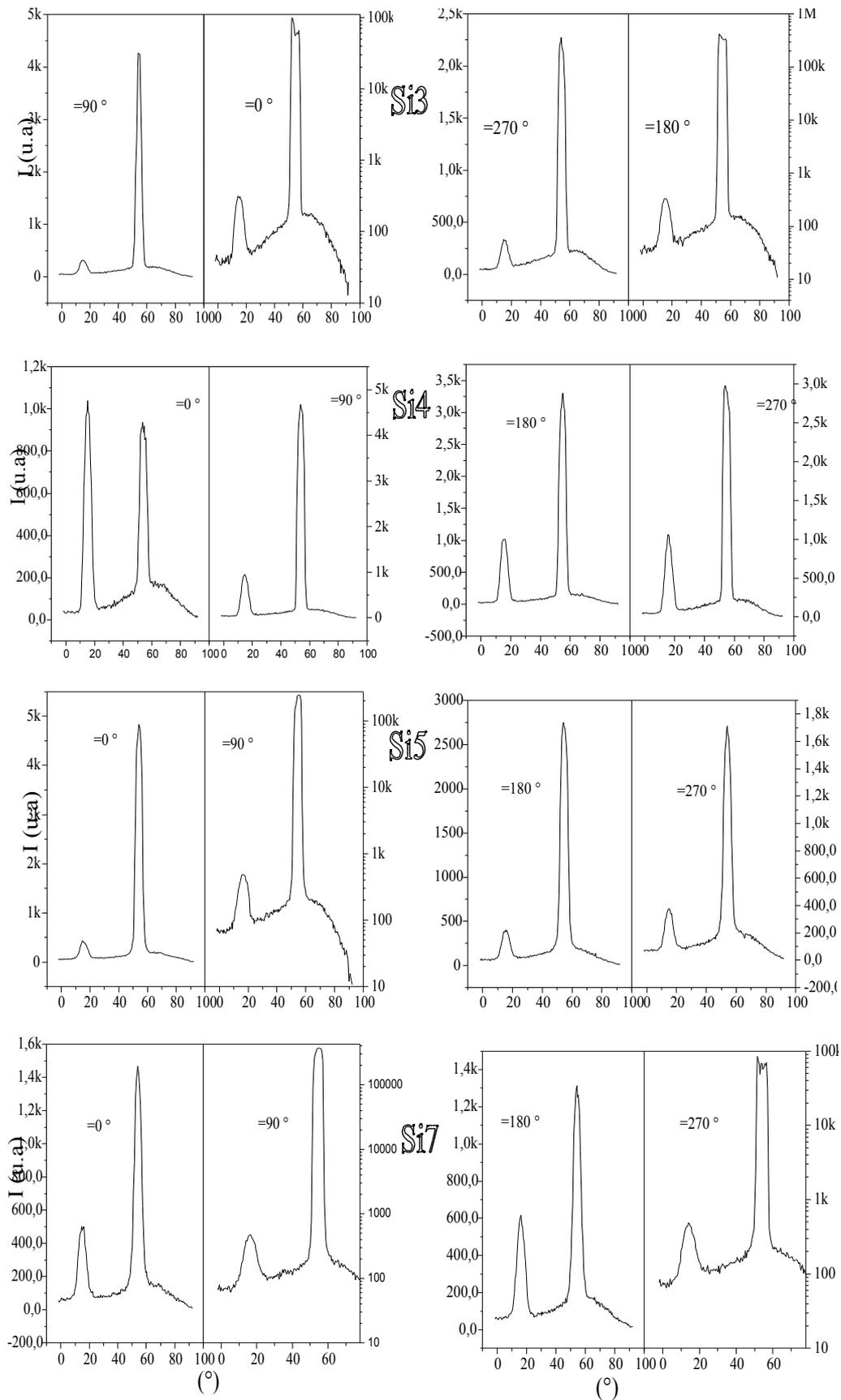


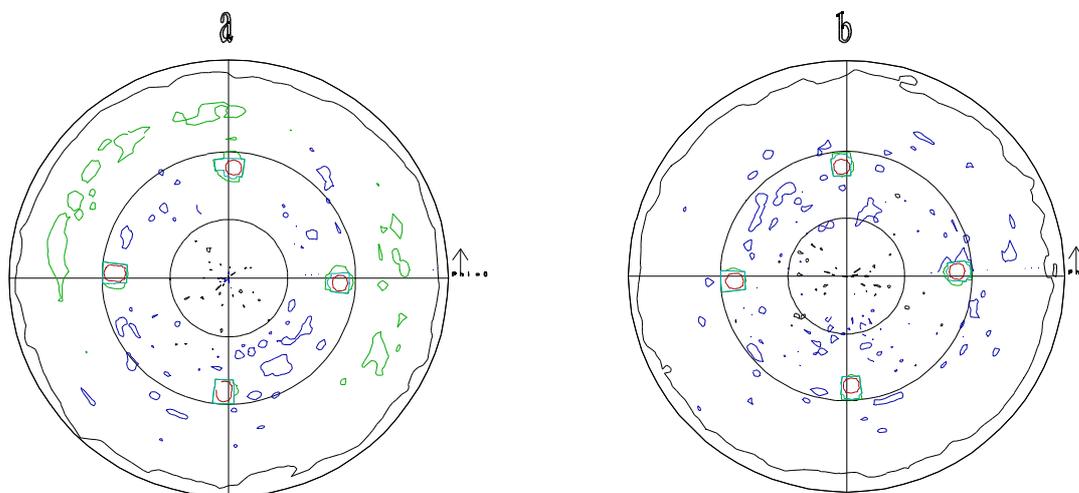
Figura 3.11: scans de las muestras Si-3, Si-4, Si-5 y Si-7, a = 0,90,180 y 270°.

Muestra	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R
Si3	0.001	0.0238	0.0003	0.0469	0.018
Si4	---	0.0549	0.0087	0.129	0.065
Si5	0.0214	0.0005	0.0375	0.0578	0.029
Si6	0.0379	0.127	0.0084	0.102	0.068
Si7	0.0533	0.0001	0.0754	0.0011	0.032

**Tabla 3.3:** Valores de la relación de intensidades determinados a partir de las curvas scan.

Considerando la relación de intensidades, el material de más calidad corresponde a la muestra Si-3 depositada a  $T=600^{\circ}\text{C}$ , con un factor  $R=0.018$ , es decir entre las muestras crecidas epitaxialmente macladas, la muestra Si-3 tiene una densidad más baja de defectos. De la tabla 3.3, es evidente, que la muestra Si-6 tiene la densidad más elevada de defectos, con un factor  $R=0.068$ .

La figura 3.12, muestra las figuras de polo de las muestras depositadas a bajas temperaturas (entre  $600\text{-}630^{\circ}\text{C}$ ) y flujo de silano más bajo (entre  $1.5\text{-}2.5\text{ cm}^3/\text{min}$ ). En primer lugar conviene destacar el cambio experimentado por las capas de Si al bajar el flujo de precursores. Respecto a las capas crecidas en las mismas condiciones de temperatura y flujo de silano más elevado ( $\text{SiH}_4=10\text{ cm}^3/\text{min}$ ), han desaparecido los cuatro polos a  $\alpha=15^{\circ}$ ,  $\beta=0,90,180$  y  $270^{\circ}$  asociados con la textura  $\{221\}$  inducida por las micromaclas.



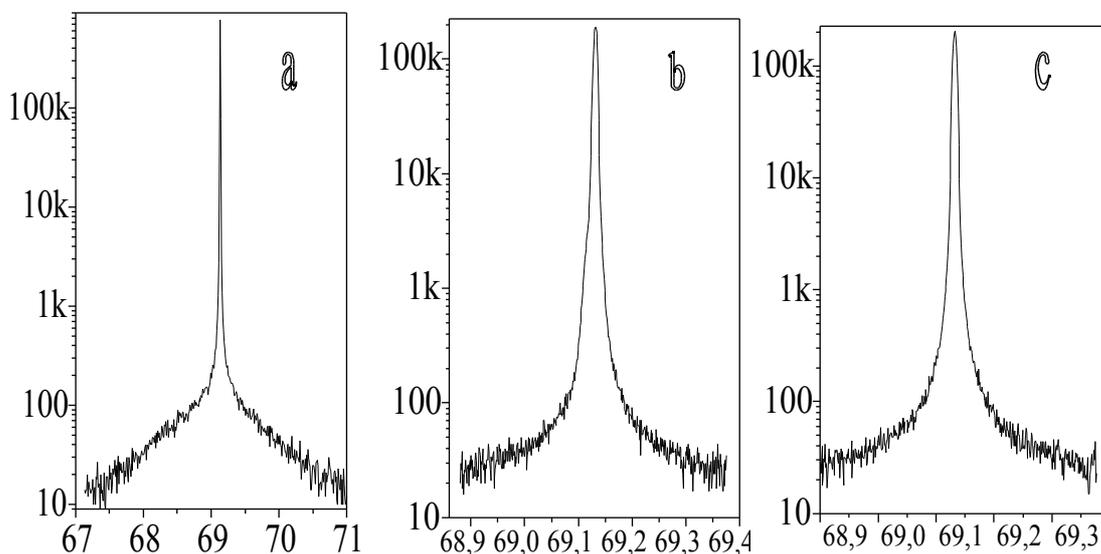
**Figura 3.12:** Figuras de polo. (a) Muestra Si-9  $T=600^{\circ}\text{C}$ . (b) Muestra Si-10  $T=630^{\circ}\text{C}$ .

Los polos más intensos han pasado a ser claramente los cuatro situados a  $\theta = 54.4^\circ$ ,  $\phi = 0, 90, 180$  y  $270^\circ$  correspondientes a los planos (004) orientados paralelamente a la superficie. La orientación de la capa parece coincidir con la del substrato aunque la figura de polos no permite discernir entre esta posibilidad y la existencia de un material no cristalino en la superficie.

### 3.1.3.2. Curvas *Rocking*

Con la finalidad de comprobar la epitaxia de las muestras, se han hecho medidas de *rocking* curvas alrededor de la reflexión (004) utilizando un difractómetro de doble cristal. En un principio se espera ver dos picos solapados, ya que la capa depositada y el substrato son del mismo material.

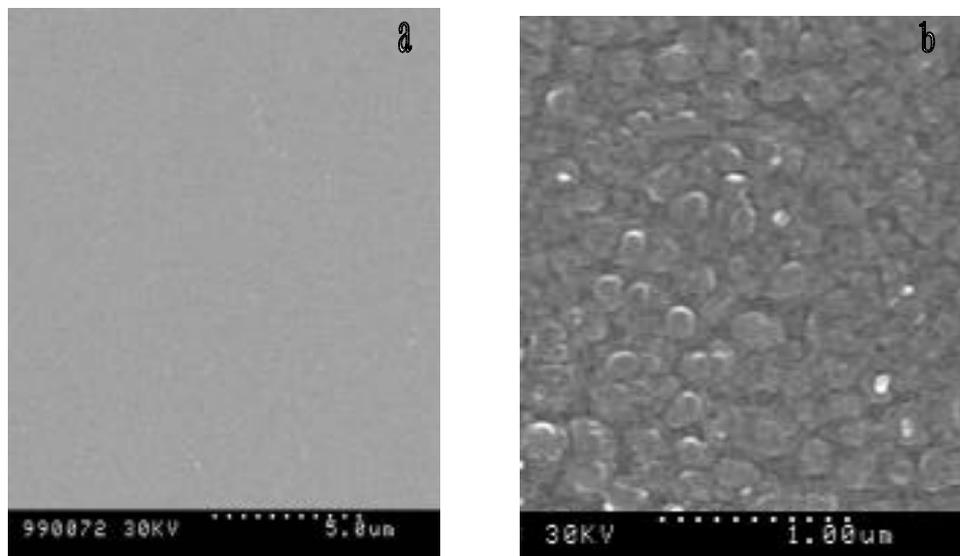
La figura 3.13, pone en evidencia las curvas *rocking* de las muestras Si virgen, Si-9 y Si-10. El silicio virgen tiene una anchura a media altura de 15 segundos de arco. Por otro lado, las muestras Si-9 y Si-10 presentan unos valores de 25 y 23 segundos de arco, respectivamente. Esta diferencia es atribuible a la presencia de defectos extendidos en el interior de las capas. Estos valores coinciden con los encontrados por Chin *et al.*[6] que reportan valores de *FWHM* del orden de 22 segundos de arco para capas de Si depositadas en condiciones similares.



**Figura 3.13:** Curvas *rocking*. (a) Silicio virgen. (b) la muestra Si-9. (c) muestra Si-10

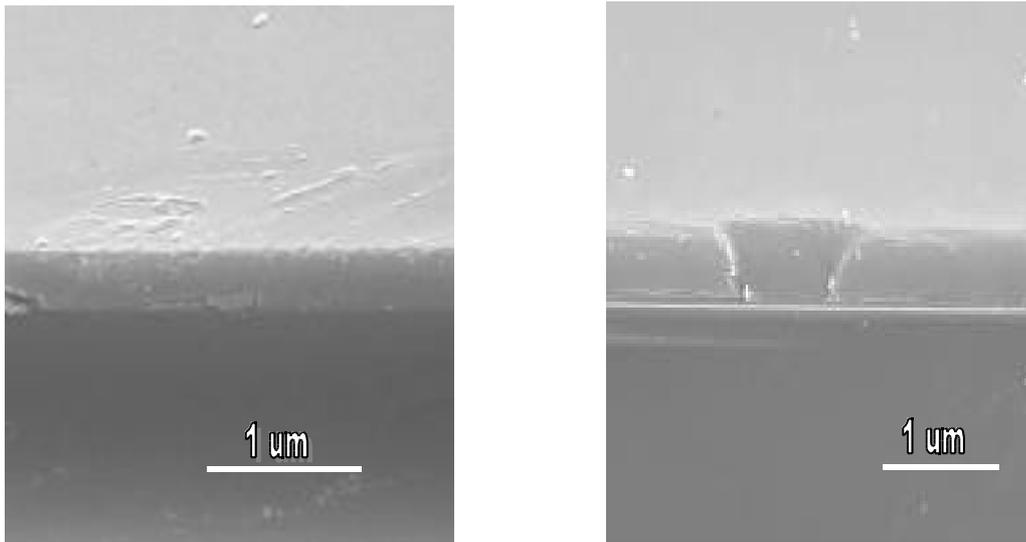
### 3.1.3.3. Estudio morfológico por SEM y por XTEM.

El estudio de las muestras por microscopio electrónico de barrido ha permitido observar el estado de la superficie y la intercara de las capas. La figura 3.14, ilustra unas microfotografías de SEM donde se aprecia la superficie de las muestras Si-3 y Si-9 crecidas a la misma temperatura,  $T= 600^{\circ}\text{C}$ , y flujos de silano de 10 y  $2.5\text{ cm}^3/\text{min}$ , respectivamente. Las capas crecidas usando un flujo de precursor elevado muestran una cierta rugosidad superficial debido a la mayor velocidad de crecimiento de la capa (ver tabla 3.1). En la figura 3.15 del corte transversal, se distingue claramente la capa depositada del substrato. No se aprecia la presencia de defectos de ataque (*etch pits*) en la intercara entre capa y substrato lo que cualifica de adecuado el proceso de limpieza utilizado en nuestro caso. En general, en todas las capas, se observan intercaras abruptas y bien definidas, prueba de la buena calidad del ataque químico efectuado y del crecimiento orientado de la capa. La nucleación de la capa consiste en la formación de cristales con la misma orientación en la dirección perpendicular al plano de la superficie y, según las figuras de polo, los cristales también están orientados en el plano de la muestra. Cuando el recubrimiento de la superficie del substrato es total, los cristales crecen en la dirección perpendicular al plano, todos a la misma velocidad porque todos tienen la misma orientación.



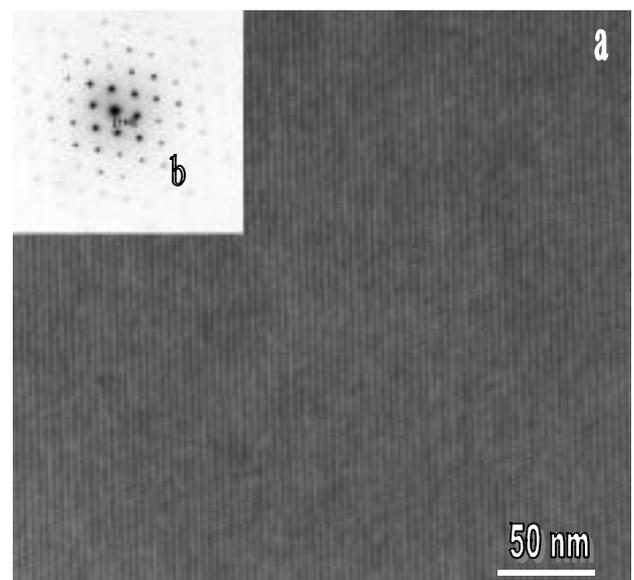
**Figura 3.14:** Microfotografía de SEM de la superficie de las muestras. (a) Muestra Si-9. (b) Muestra Si-3.





**Figura 3.15:** Corte transversal por SEM de las muestras. (a) Muestra Si-9. (b) Muestra Si-10.

Para acabar de comprobar la calidad cristalina de las muestras, se ha realizado un análisis morfológico de las capas en sección transversal mediante microscopio electrónico de transmisión. Debido a que el proceso de preparación de las muestras para su observación por *TEM* es muy laborioso hemos analizado solo las muestras que presentan una orientación epitaxial clara con el substrato. La figura 3.16 muestra una imagen de alta resolución de la Si-10, con el haz de los electrones paralelo a la dirección [110] del substrato. A partir del diagrama de difracción y de las imágenes de alta resolución se puede comprobar la buena calidad cristalina del depósito epitaxial.



**Figura 3.16:** (a) Imagen de alta resolución de la muestra Si10. (b) Diagrama de difracción de la región mostrada en (a).

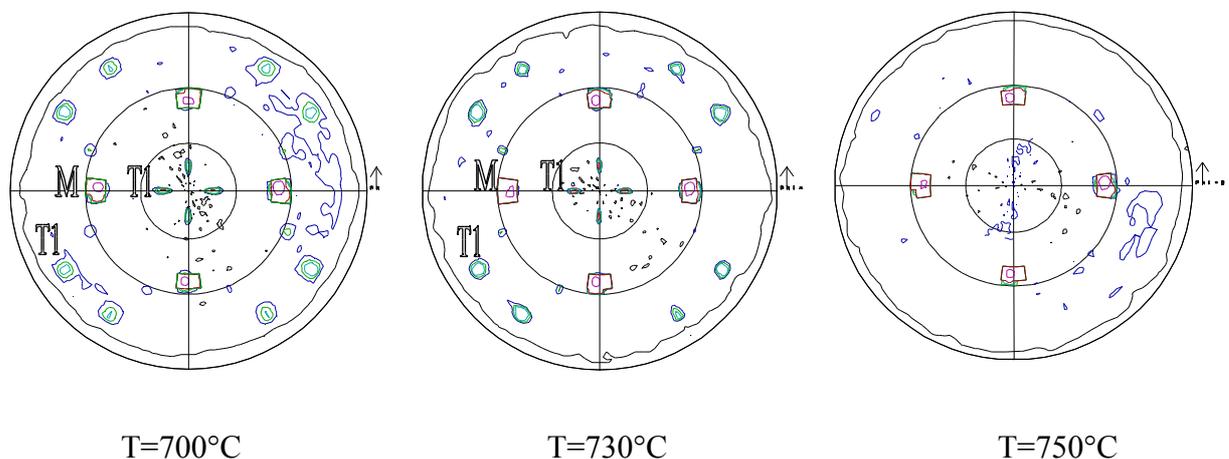


### 3.1.4. Caracterización de capas crecidas a temperaturas $T \geq 700^\circ\text{C}$ .

A partir de lo expuesto anteriormente, se ha visto que a temperaturas bajas, (en torno  $630^\circ\text{C}$ ) y usando flujos bajos de silano, se consigue el crecimiento epitaxial de silicio sobre Si (001) sin presencia de maclas. A continuación pasamos a estudiar el efecto de la temperatura sobre las capas de Si fijando los flujos de hidrógeno y silano a  $0.4 \text{ l/min}$  y  $2.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ , respectivamente y variando la temperatura entre  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ . La presión total de trabajo es de  $200 \text{ mtorr}$ .

#### 3.1.4.1. Figuras de polos.

La evolución de la textura de las capas en función de la temperatura se ve reflejada en la figura 3.17, que representa las diferentes figuras de polo de la reflexión (111) de las muestras depositadas a diferentes temperaturas fijando los flujos de gases precursores. En la figura de polo de las muestras Si-13 y Si-14, depositadas a temperaturas de  $700$  y  $730^\circ\text{C}$ , se observa la presencia de los polos (111) a  $\theta = 15^\circ$  y  $\phi = 0, 90, 180$  y  $270^\circ$  junto con los cuatro polos a  $\theta = 54.4^\circ$  y  $\phi = 0, 90, 180$  y  $270^\circ$ . Al contrario, de la muestra Si-12 depositada a  $T = 750^\circ\text{C}$ , donde los cuatro polos (111) son los únicos polos observados.

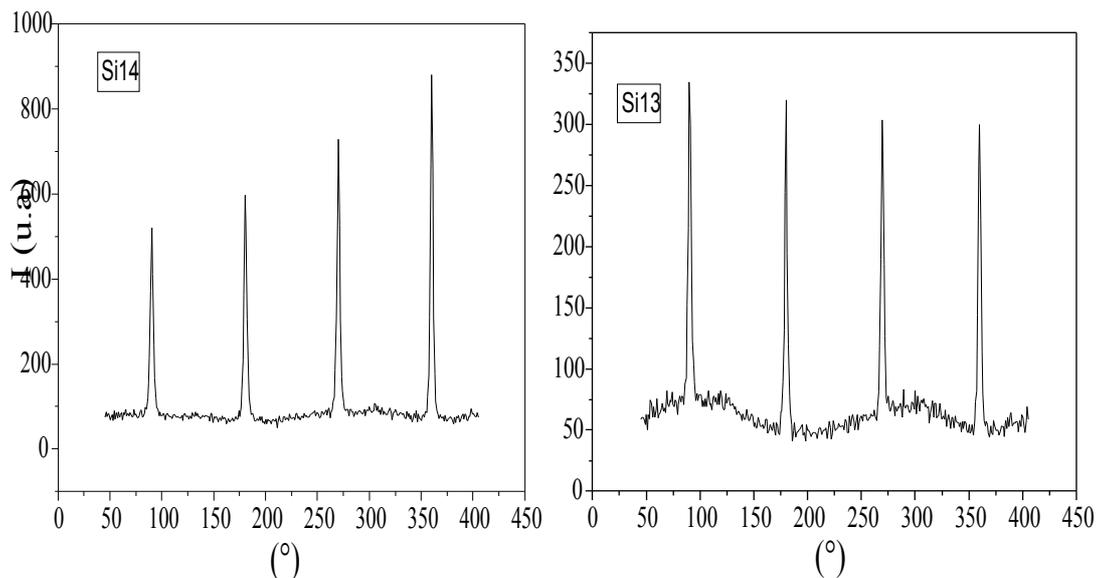


**Figura 3.17:** Figuras de polo de la reflexión (111) de las muestras Si-13, Si-14 y Si-12, respectivamente.

En consecuencia, las capas depositadas a temperaturas del orden de  $700^\circ\text{C}$  están orientada epitaxialmente con el sustrato pero con presencia de textura  $\{221\}$  debido a que una parte del material está maclado. A medida que aumenta la temperatura entorno

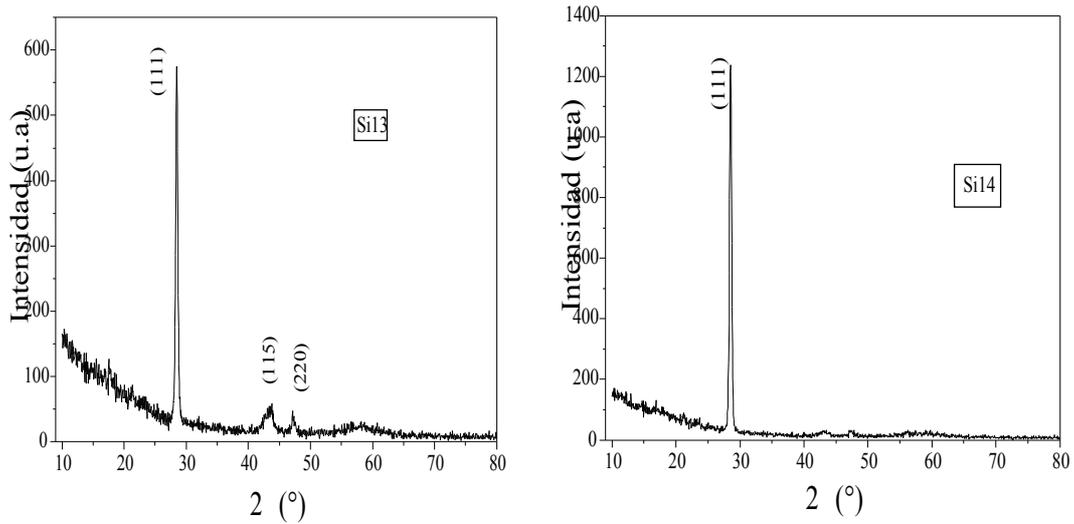
750°C, la concentración de maclas se reduce de manera que la capa crecida a 750°C tiene una relación epitaxial total con respecto al sustrato, al no observarse los polos (111) a  $\theta = 15^\circ$ . A temperaturas superiores (del orden de 800°C) la capa depositada es policristalina. Este hecho está comprobado por las observaciones realizadas por *TEM* a alta resolución.

Comparando las figuras de polo de las muestras Si8 ( $\text{SiH}_4=10 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $\text{H}_2=1 \text{ l/min}$ ) y Si14 ( $\text{SiH}_4 = 2.5 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $\text{H}_2 = 0.4 \text{ l/min}$ ), depositadas a la misma temperatura y utilizando flujos de precursores diferentes, se constata una mejora del crecimiento de las capas. Es evidente que los polos más estrechos corresponden a las muestras crecidas utilizando flujos bajos de silano, lo que indica que bajo estas condiciones se han generado menos defectos durante el crecimiento. La figura 3.18, ilustra los scans de las muestras Si-13 y Si-14. Las anchuras a media altura son aún más pequeñas en comparación con los de la serie crecida a  $T = 700^\circ\text{C}$  ( $FWHM = 2016 \text{ arcsec}$ , y  $FWHM = 1800 \text{ arcsec}$  para Si-13 y Si-14, respectivamente) y por lo tanto la desorientación de los planos {111} es mucho menor en la serie de capas crecidas a temperaturas elevadas.



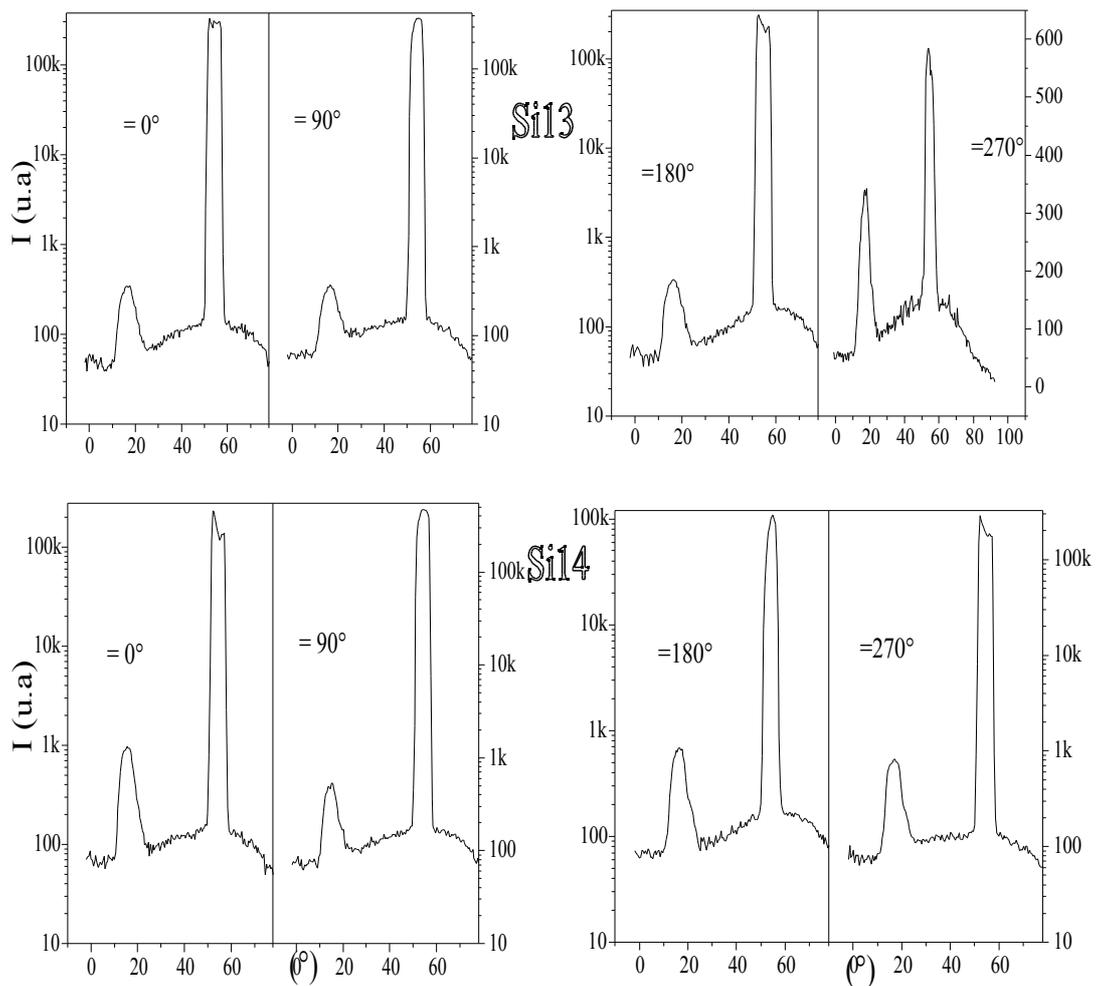
**Figura 3.18:** scans de las muestras Si-13 y Si-14 medidos a  $\theta = 15^\circ$ .

La figura 3.19 muestra los difractogramas de las muestras medidas en las condiciones de  $\theta = 15^\circ$  y  $\theta = 0^\circ$ , donde se aprecia que las capas están crecidas con orientación respecto a la superficie que las soporta. Además, en el difractograma de la muestra Si-13 se evidencia la presencia de la reflexión (220) producida por la capa crecida de silicio epitaxial maclado.



**Figura 3.19:** Patrones de difracción de las muestras Si-13 y Si-14 a  $\omega = 0^\circ$  y  $\omega = 15^\circ$ .

Con el fin de comparar la calidad de la serie de muestras crecidas a  $T = 700^\circ\text{C}$  con la anterior, se ha determinado la relación de intensidades. La figura 3.20, representa los Scans de la (111) de las muestras Si-13 y Si-14.



**Figura 3.20:** Scans de las muestras Si-13 y Si-14 medidas sobre los 4 polos.

El resultado del cálculo de la relación de intensidades de las muestras Si-13 y Si-14 después de aplicar las correcciones utilizando las expresiones [3-6] y [3-7], se resume en la tabla 3.4. Comparando la tabla 3.3, con la 3.4, podemos ver que la calidad de la capa mejora aumentando la temperatura ya que los valores más bajas del factor R son los obtenidos en la segunda serie.

Muestra	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R
Si1 3	0.0014	0.0013	0.0017	---	0.0015
Si 14	0.0115	0.0019	0.0118	0.0051	0.007

**Tabla 3.4:** Cociente R de las muestras Si-13 y Si-14, determinado a partir de las medidas de scan.

Como ya se mencionó en el apartado 3.1.2 se ha conseguido crecer capas sin maclas, es decir con una buena relación de epitaxia, usando flujos reducidos de silano, tanto a  $H_2=0,4$  l/min como a  $H_2=1$  l/min. Sin embargo, la temperatura requerida para crecer capas epitaxiales es superior para flujos pequeños de hidrógeno. Apuntamos, que este comportamiento está mayoritariamente relacionado con la temperatura necesaria para obtener una superficie libre de óxido superficial en las distintas condiciones de flujo de hidrógeno empleadas.

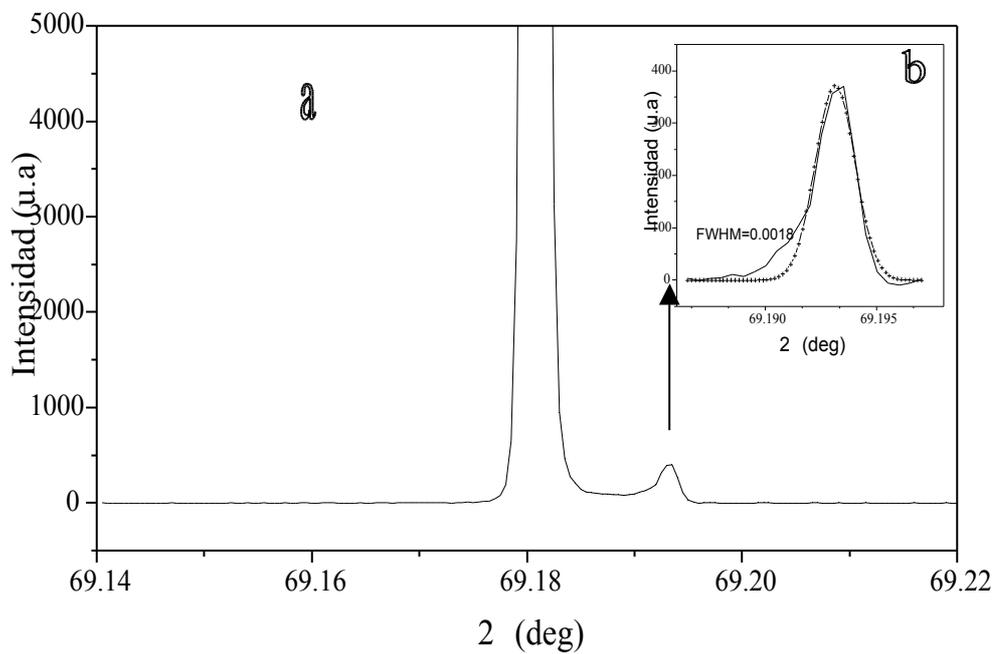
### 3.1.4.2. Curvas rocking

Para finalizar la caracterización de las capas de esta serie con la difracción de rayos X, se han medido curvas *rocking* alrededor de la reflexión (004) con la finalidad de comprobar la epitaxia de las capas de Si depositadas sobre Si (001).

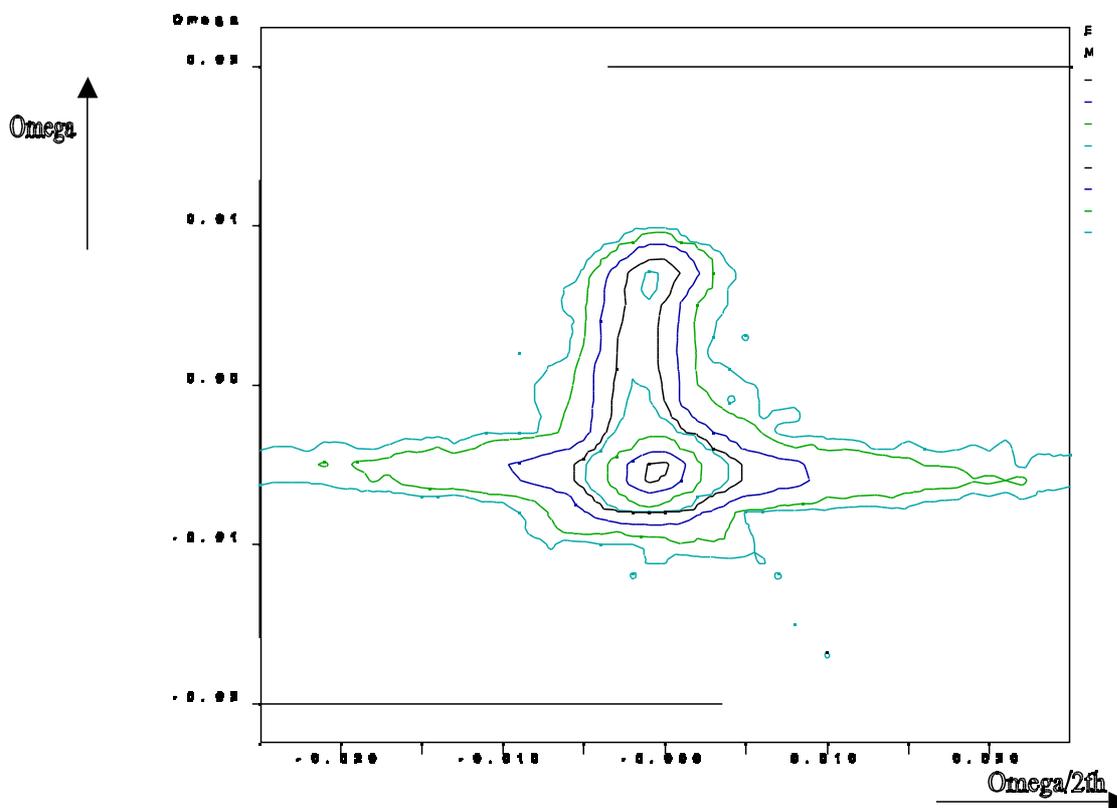
La curva *rocking* de la muestra Si-12, pone en evidencia la presencia de dos picos; uno muy intenso corresponde al substrato y el otro corresponde a la capa de Si crecida epitaxialmente.

De la separación angular entre el pico satélite de la capa y el substrato, se puede deducir que ésta ha crecido con una ligera desorientación (del orden de  $0.01^\circ$ ) con respecto al plano del substrato (ver figura 3.21). La anchura a media altura del segundo pico es del orden de 7 indicando la buena calidad de la capa epitaxial, que es muy cercana a la del substrato. A partir del mapa del espacio recíproco de la muestra Si-12 (figura 3.22) puede comprobarse que ésta ha crecido epitaxialmente con una ligera desorientación. En

el mapa se observan dos picos con el mismo valor de  $2\theta$  lo que confirma que se trata del mismo material.



**Figura 3.21:** (a) Curva rocking de la muestra Si-12. (b) Detalle: el ajuste (línea con símbolos) mediante una Gaussiana del segundo pico de FWHM = 7 .



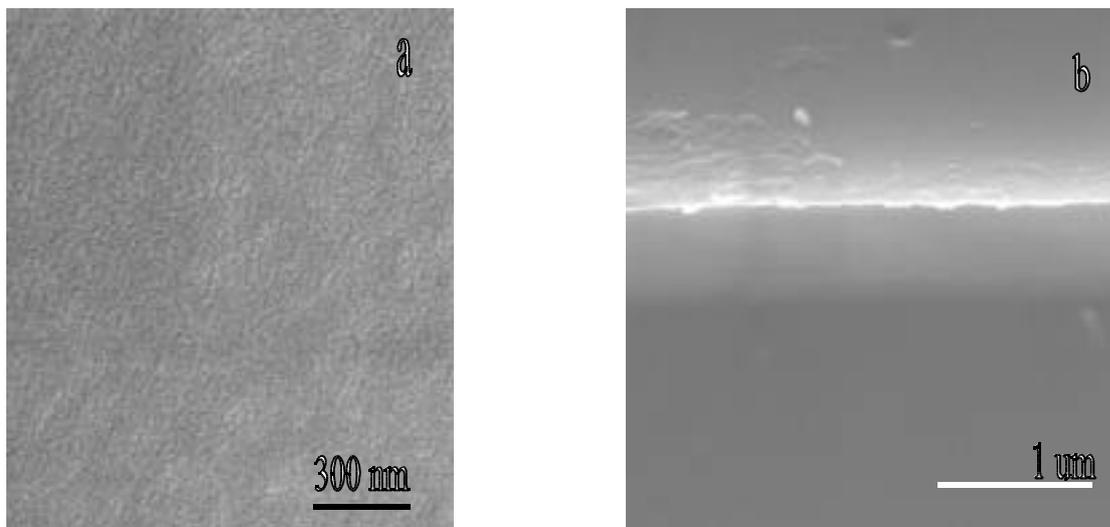
**Figura 3.22:** Mapa del espaciado recíproco de Si-12 alrededor de (004)

### 3.1.4.3. Caracterización morfológica por SEM y XTEM

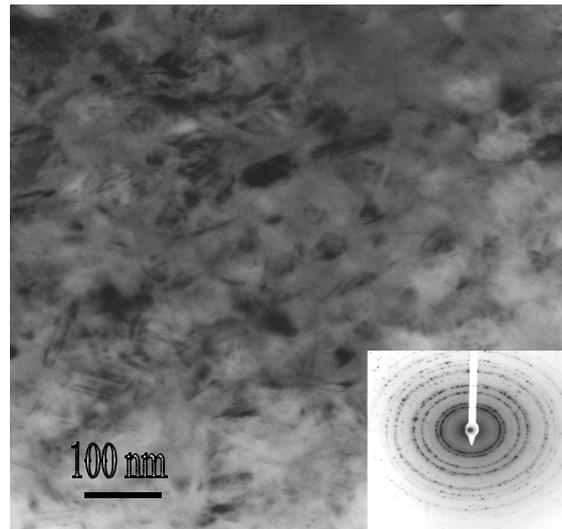
El estudio de las capas por microscopio electrónico de barrido ha permitido deducir sus grosores y adicionalmente, observar el estado de la intercara y la superficie. Además, las observaciones de las capas de Si en sección transversal por microscopio electrónico de transmisión han aportado información sobre la microestructura del material crecido.

Las observaciones de las muestras de esta serie por ambas técnicas llevan a los siguientes resultados:

- La intercara entre la capa depositada por LPCVD y el substrato no muestra presencia de defectos entre ambas, se trata de intercaras abruptas, Figura 3.23.b.
- Se aprecia una superficie poco rugosa, figura 3.23a.
- De las observaciones por TEM de la muestra Si-12 se deduce que la capa depositada es monocristalina. Este resultado coincide con los encontrados por rayos X.
- Las observaciones por XTEM de la muestra depositada a temperatura de 800°C (Si11) ponen en evidencia la naturaleza policristalina de la capa (figura 3.24). El diagrama de difracción de la misma muestra la presencia de halos discontinuos. Los cristales están orientados al azar, y no se observa ninguna orientación preferencial.



**Figura 3.23:** Microfotografías de SEM de la muestra Si-12. (a) Superficie de la muestra. (b) Corte transversal donde la interficie entre capa y substrato



**Figura 3.24.** Campo claro de la muestra Si11 donde se ve claramente que se trata de una capa policristalina. En el diagrama de difracción no se aprecia ninguna orientación preferencial.

### 3.1.5. Discusión y Conclusiones.

- En este apartado se ha estudiado el crecimiento epitaxial de capas de silicio que guardan una relación epitaxial con el substrato de Si (001).
- Para depositar directamente sobre Si, el proceso de eliminación del óxido de la superficie de Si tiene una efectividad relacionada con la presión a la que se realiza. Las condiciones óptimas han sido a una presión de 35 Torr y añadiendo un pequeño flujo de silano. Durante el tratamiento con hidrógeno, la superficie del silicio no quedo atacada lo que aumenta las probabilidades del éxito de la epitaxia.
- A temperaturas por debajo de 600°C es difícil que la capa crezca respetando la orientación del substrato. Eso es debido a que la movilidad de los adátomos no es suficiente para que adopten las posiciones correctas.
- Se han obtenido capas epitaxiales con una calidad cristalina que se ve afectada por la presencia de defectos planares, principalmente maclas. Cuando la capa empieza a crecer con la influencia de la orientación del substrato, aparece una textura {221} producida por una matriz cristalina orientada (004) con maclas en los planos {111}.
- El uso de flujos elevados de hidrógeno durante la deposición disminuye la temperatura de epitaxia debido a una mejor limpieza del óxido nativo superficial.
- La epitaxia de las capas de Si sobre substrato de Si (001) resulta en una calidad cristalina buena comparable a la obtenida por métodos similares. La temperatura mínima de epitaxia ha sido de 600 °C (  $\text{SiH}_4= 2,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $\text{H}_2=1 \text{ l/min}$ ). Bajo estas

condiciones las capas han crecido libres de defectos, respetando la orientación del sustrato.

- Las capas depositadas a temperatura 700 °C y flujos bajos de gases precursores, crecen con una menor densidad de defectos y una menor desorientación de los planos {111} del material maclado con respecto a su orientación ideal. A medida que aumenta la temperatura de deposición la evolución hacia una capa epitaxial con una densidad de maclado muy baja es evidente. A temperaturas de 800 °C la capa está orientada aleatoriamente con una estructura policristalina.