

Capítulo 4

Cristalización de capas de a-SiC_x:H sobre c-Si a altas temperaturas.

Este capítulo explica los procesos de fabricación y cristalización de las capas de a-SiC_x:H. También se hace un repaso de la bibliografía resaltando tipo de material amorfo utilizado, proceso empleado para la fabricación, cristalización y resultados obtenidos. Se presentan resultados que confirman la cristalización de las capas de a-SiC_x:H empleando diferentes métodos de medida óptica, ex-situ in-situ.

4.1. Antecedentes.

En este apartado se hace un repaso de los trabajos en los que se cristalizan capas amorfas (polisilicio, germanio, carbono de silicio amorfo intrínseco o dopado con fósforo). Se detalla el proceso empleado para su fabricación y el método utilizado para la recristalización de las capas, así como la temperatura utilizada.

En 1985 K. Sasaki et al. [41] publican un trabajo en el que utilizan capas de carbono de silicio hidrogenado sobre c-Si como emisores para la fabricación de transistores bipolares de heterounión. Las capas son depositadas mediante la técnica de PECVD a una temperatura 450 °C argumentando que la capa a dicha temperatura la capa resulta ser semicristalina.

En 1987 R. Iverson et al. [42] presentan un trabajo sobre la recristalización de capas amorfas de polisilicio sobre SiO_2 y los parámetros de cristalización y su dependencia con la temperatura. Las capas son depositadas mediante la técnica de LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) y son luego cristalizadas mediante SPC (Solid Phase Crystallization) durante largo tiempo (72

hrs) a diferentes temperaturas (580 a 640 °C) consiguiendo un tamaño de grano uniforme entre 1 y 2 μm .

En 1988 T. Suggi et al. [43] publican un trabajo en el que fabrican transistores bipolares utilizando capas de carbono de silicio amorfo dopadas con fósforo, depositadas mediante LPCVD a una temperatura de 1000 °K con la intención de tener una capa recristalizada sobre sustrato de c-Si.

En 1989 G. Liu et al. [44] publican un trabajo en que cristalizan capas de carbono de silicio amorfo hidrogenado utilizando RTA a baja temperatura (500 °C). Introducen metal en áreas concretas y consiguen en menos tiempo cristalización en las áreas seleccionadas. Las capas son depositadas mediante PECVD a 250 °C.

En 1989 H. Matsuura et al. [45] presentan un trabajo sobre propiedades de las capas a-Si:H/c-Si depositadas sobre sustratos de c-Si, aplicadas a la fabricación de transistores. Presentan el diagrama de bandas de la estructura amorfo/cristalino resaltando que la diferencia de gap entre el c-Si y la a-Si:H se ve reflejada en la banda de valencia.

En 1989 H. Matsumura et al. [46] publican un trabajo donde usan capas de carbono de silicio hidrogenado depositado por CVD a una temperatura de 300 °C. Las medidas son hechas mediante excitación térmica de la muestra dentro del equipo de CVD. Caracterizan las muestras eléctricamente y ópticamente, a través del espectro de absorción de la capa.

En 1995 A. Kohno et al. [47] reportan un método de recocido utilizando un láser en combinación con plasma remoto CVD a baja temperatura de proceso (<300 °C) para la fabricación de transistores de capa delgadas de polisilicio (poly-Si TFTs). Obtienen resultados de cristalización considerables.

En 1996 R. B. Bergmann et al. [18] reportan un trabajo en el que utilizan cristalización en fase sólida (SPC) en un horno convencional de difusiones a 627°C. Las capas iniciales son de carbono de silicio amorfo depositadas sobre substrato de vidrio utilizando la técnica low pressure chemical vapour deposition (LPCVD) a 450°C.

En 1997 C. Kuo et al. [49] publican un trabajo en el que caracterizan mediante elipsometría capas de a-Si de 100 nm depositadas por LPCVD. Las capas son

recocidas utilizando un láser de excímero (ELA). El tiempo del pulso emitido para el recocido es de 50 ns con una potencia de 641 mJ/cm².

EN 1999 A. Orpella et tal. [49] publican un trabajo de capas dopadas in-situ de carbono de silicio amorfo hidrogenado como emisores para la fabricación de transistores bipolares de heterounión. Las capas son depositadas mediante PECVD a 400 °C de temperatura durante 10 min. El recocido aplica SPC a una temperatura de 500 °C durante 60 min para una capa de 50 nm.

En 1999 L. F. Marsal et al [50] publican un trabajo en donde analizan los mecanismos de conducción en diodos amorfo cristalino en los cuales el emisor es de carbono de silicio amorfo hidrogenado en función del recocido utilizando tres diferentes dopados de base. Las capas son depositadas usando la técnica de PECVD. Las capas son recocidas a 500 °C durante 60 minutos mediante SPC.

En 1999 K. Pangal et al. [51] presentan un trabajo en el que cristalizan capas de carbono de silicio hidrogenadas sobre substrato de vidrio depositadas con PECVD a 350 °C. Las muestras fueron recocidas en un horno convencional a

600 °C utilizando el método de cristalización en fase sólida (SPC) durante un tiempo de 3 a 20 horas.

En 2000 M. Hatano et al. [52] publican un trabajo en el que emplean capas de a-Si de 50 nm de grosor depositadas sobre substrato de vidrio depositadas con un equipo de LPCVD a 550 °C. Utilizan para la recristalización la técnica de laser de excímero (ELA). El pulso emitido por el láser tiene una longitud de onda de 258 nm durante 25 ns.

En 2003 C. Fan et al. [53] publican una nueva técnica para recocer capas en dos pasos a baja temperatura y emplearlas en la fabricación de Poly-Si-TFTs. Llamada novel two-step annealing (NTSA) la técnica propuesta mezcla dos procesos. En la primera etapa se deposita una capa amorfa y se crean semillas cristalinas, luego se recuece en un horno convencional a baja temperatura durante 6h a 600 °C. Esta técnica de recocido es comparada con la técnica de SPC y ELA. Concluyen que el NTSA es una técnica que permite conseguir un recocido con un tamaño de grano uniforme, parecido al que se obtiene con la técnica SPC.

En el 2005 P. Hashemi et al. [54] publican un artículo en el que caracterizan el estrés inducido en la capa de silicio amorfo depositada a baja temperatura sobre un substrato de vidrio flexible. Empleando la técnica de transmisión de microscopía de electrón (TEM) y espectroscopia Raman. En su proceso utilizan la cristalización en fase sólida para recristalizar la capa a 310 °C de temperatura. Previamente al depósito de la capa de silicio amorfo se deposita una delgada capa de níquel que permite inducir estrés en la capa amorfa por la alta conducción del metal.

En el 2005 F. Kail et al. [55] publican un estudio sobre la evolución de la estructura de capas de silicio amorfo hidrogenado intrínseco y dopado, combinando la técnica de elipsometría (IE) in-situ en la región UV con medidas de espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS). Las capas son depositadas por PECVD a una temperatura de 230 °C y cristalizadas a una temperatura de (700 °C).

En 2005 J. D. Hwang et al. [56] publicaron un trabajo en el que propone un nuevo método de recocido combinando *RTA* y recocido en hornos convencionales a 550 °C (no excediendo el límite de temperatura que soporta el substrato de de vidrio durante 10 minutos, luego en un horno convencional en

flujo de N_2 a 500 °C tiempos de recocido (5-10-15 y 20 horas). Concluyen que la técnica de recocido de capa amorfa MIC (metal induced crystallization) es mejorada mediante NTSA reduciendo el tiempo de recocido. La combinación de RTP con CFA permite reducir el tiempo de cristalización de la capa.

En 2005 B. García et al. [57] publican un trabajo sobre las diferencias en el recocido de capas a-SiC y a-Si:H utilizando para el recocido la técnica de (ELA). Las capas de 50 nm son depositadas sobre vidrio mediante PECVD, a una temperatura de 225 °C.

En 2004 S. Hazra et al. [58] publican un trabajo en el que estudian la deformación de cristales de capas de a-SiC:H mediante medidas de elipsometría. Las capas son depositadas usando PECVD a 450 °C y observan la orientación en los primeros nanómetros de la capa al afirmar que la capa depositada no es totalmente cristalina. Ajustan las curvas con el modelo de Lorentz.

En 2006 Yeu-Long Jiang et al. [59] publican un trabajo en el que utiliza una nueva técnica de recocido modificando el tratamiento rápido térmico (RTA) por mediante tratamiento rápido de energía (RETA). Las capas utilizadas son de a-

Si:H de 500 nm de grosor depositadas sobre vidrio mediante PECVD a diferentes temperaturas del plato (100 a 250 °C).

En la tabla X se muestra un resumen de los autores que más relación tienen con el trabajo realizado en esta tesis.

Año	Autor	Método empleado	Material	Temperatura de trabajo
1995	K. Kasaki et al. [41]	PECVD	a-Si:H/c-Si	450 °C
1987	R. Iverson et al. [42]	LPCVD SPC	a-Si/c-Si	580 a 640 °C
1988	T. Suggi et al. [43]	LPCVD	a-SiC:P/c-Si	1000 °K
1989	G. Liu et al. [44]	PECVD RPT	a-SiC:H/c-Si	250 °C 500 °C
1989	H. Matsuura et al. [45]	PECVD	a-SiC:H/c-Si	< 100 °C
1989	H. Matsumura et al. [46]	CVD	a-Si:H	1000 a 2000 °C
1995	A. Kohno et al. [47]	CVD Excimer láser	Poly-Si TFTs	300 °C
1996	R. B. Bergmann et al. [18]	PECVD SPC	a-Si/glass	627 °C
1997	C. Hong et al. [48]	LPCVD Láser (ELA)	a-Si	
1999	A. Orpella et al. [49]	PECVD SPC	a-SiC:H	400 °C 500 °C
1999	L. F. Marsal et al. [50]	PECVD SPC	a-SiC:H	400 °C 500 °C
1999	K. Pangal et al. [51]	PECVD SPC	a-SiC:H/glass	350 °C 600 °C
2000	M. Hatano et al. [52]	LPCVD Excimer Láser	a-Si	550 °C
2003	C. Ling et al. [53]	PECVD NTSA	Poly-Si TFTs	600 °C
2005	P. Hashemi et al. [54]	PECVD SPC	a-Si	310 °C
2005	F. Kail et al. [55]	PECVD	a-SiC:H a-SiC:H:P	230 °C
2005	J. Dar et al. [56]	PECVD RTA+CFA (annealing on two step)	a-SiC	550 °C
2005	B. García et al. [57]	PECVD Excimer láser (ELA)	a-SiC a-Si:H	225 °C ELA
2004	S. Harza et al. [58]	PECVD	a-SiC:H	450 °C
2006	Yeu-long et al. [59]	PECVD RTA	a-Si:H	100 a 250 °C

Tabla VII. Resumen de las publicaciones que más relación tienen con esta tesis en el tema de cristalización de capas amorfas.

4.1. Fabricación de a-SiC_x:H/c-Si

4.1.1. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD).

Esta técnica permite depositar capas finas de material amorfo sobre un sustrato mediante gases precursores introducidos dentro de una cámara cerrada (reactor). Se emplean en la fabricación de capas anti-reflejantes, capas pasivantes y emisores [60].

En la figura 30 se puede ver el esquema del equipo de PECVD utilizado para el depósito de las capas.

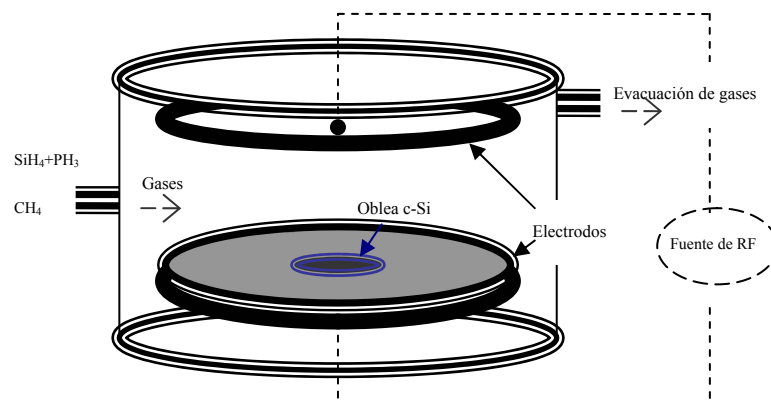


Figura 30. Esquema del equipo de PECVD, utilizado para el depósito de las capas a-SiC_x: H.

El equipo utilizado para el depósito de a-SiC_x:H posee dos electrodos paralelos de los cuales el electrodo inferior es utilizado como soporte para colocar el substrato (obleas de c-Si, vidrio, etc). Cuando se aplica una potencia eléctrica de radiofrecuencia (RF) se crea un campo eléctrico oscilante que acelera las moléculas de los gases introducidos en la cámara. Las moléculas se excitan, o descomponen en radicales neutros y forman un plasma. Los radicales neutros se mueven por difusión hasta las obleas depositándose en forma isotrópica. Los productos resultantes de la descomposición no depositados en el substrato son continuamente evacuados por un equipo de vacío [61] [62] [63]. En el equipo de PECVD se puede variar independientemente, la concentración de gases, la presión y la potencia eléctrica.

Para obtener diferentes composiciones de capas, en la deposición se pueden variar las combinaciones de los gases. En el depósito de capas de a-SiC_x:H intrínseco se utiliza silano (SiH₄) y metano (CH₄) y para los depósitos de capas de silicio-carbono amorfo dopado con fósforo se utiliza una mezcla de silano y fosfina diluida al 5% (SiH₄ + PH₃) más metano (CH₄). Los flujos de los gases pueden variar de 0 hasta 100 sccm para el CH₄ y hasta 200 sccm para SiH₄ [64] [65] [66]. La presión de base de la cámara es de 6 mTorr y cuando los gases están dentro de la cámara hay que ajustar la presión a las condiciones

preestablecidas para el depósito. Para las capas de a-SiC_x:H intrínsecas y dopadas con fósforo utilizadas en el desarrollo de esta tesis la presión de depósito es de 375 mTorr [67]. La temperatura puede variar entre 0 a 400 °C, la potencia entre 0 a 300 W. En la tabla VIII se presentan las condiciones iniciales empleadas como punto de partida en esta tesis para fabricar capas de a-SiC_x:H utilizadas por A. Orpella et al. [61] para fabricar capas de 50 nm de grosor. Además se presenta la relación de flujo ($\Delta\emptyset$) de los gases.

Presión	T	Potencia RF	Gases (Capa intrínseca)				Gases (Capa dopada)			
			SiH ₄	$\Delta\emptyset$	CH ₄	$\Delta\emptyset$	SiH ₄ + PH ₃	$\Delta\emptyset$	CH ₄	$\Delta\emptyset$
300 mT	400 °C	31 mW/cm ²	40 sccm	1,33	30sccm	1	20 sccm	1,33	15 sccm	1

Tabla VIII. Valores iniciales utilizados como punto de partida de esta tesis para fabricar las capas de a-SiC_x:H intrínseco y dopado con fósforo de 50 nm. $\Delta\emptyset$ es la relación del flujo de los gases.

Las condiciones de la tabla VIII presentaban problemas para capas con grosores mayores que 100 nm, las cuales se despegaban una vez se sometían a un cambio de temperatura. El origen es la diferencia del coeficiente de expansión entre la capa amorfa y el sustrato de c-Si, esta diferencia produce estrés en la capa [68] [69].

En la tabla IX se pueden ver las condiciones finales de depósito empleadas para la fabricación de las capas utilizadas en esta tesis. Además se presenta la relación de flujo ($\Delta\emptyset$) de los gases.

Presión	T	Potencia	Gases (Capa Intrínseca)				Gases (Capa Dopada)			
			SiH ₄	$\Delta\emptyset$	CH ₄	$\Delta\emptyset$	SiH ₄ + PH ₃	$\Delta\emptyset$	CH ₄	$\Delta\emptyset$
375 mT	400 °C	62 mW/cm ²	20 sccm	0,8	22,8 sccm	1	25 sccm	0,8	20 sccm	1

Tabla IX. Condiciones finales de depósito de capas gruesas (300 nm) de a-SiC_x:H intrínseco y dopado con fósforo. $\Delta\emptyset$ es la relación del flujo de los gases.

En la figura 31 se presenta la foto hecha con SEM de una capa de 300nm de grosor.

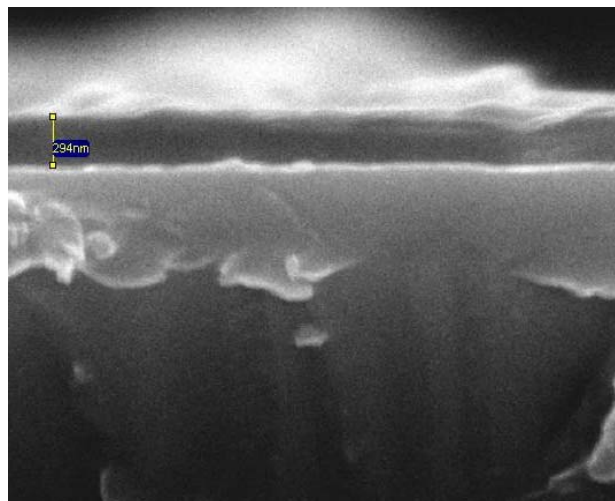


Figura 31. Foto hecha con SEM de una capa depositada de 300 nm.

Los tiempos de depósito de las capas dependen de la potencia de RF. El flujo de SiH₄ utilizado para el depósito de las capas a-SiC_x:H intrínsecas es mayor que el utilizado en las capas dopadas con fósforo. La disociación del silano mezclado con fósforo en el equipo de plasma es más efectiva, ocasionando que la capa crezca en menos tiempo (8 nm/min) que en el caso intrínseco (6,5 nm/min). Por este motivo se aumenta el flujo de SiH₄ para compensar la diferencia de silano en las capas [70] [71].

4.2.2. Cristalización de las capas a-SiC_x:H

Las capas amorfas depositadas mediante PECVD presentan imperfecciones en la red cristalina que las diferencian de las estructuras cristalinas, haciéndolas muy resistivas. Esto es debido entre otras a las siguientes razones:

- La distancia interatómica no es constante formándose estados adicionales extendidos en la banda de valencia y de conducción dentro de la banda prohibida [69].
- Existen defectos en la red de la capa de silicio amorfo, enlaces no saturados (*dangling bonds*) y estados profundos dentro de la banda prohibida introducida por impurezas que contenga el material antes del depósito [70].

- Los átomos de hidrógenos se enlazan con el silicio formando silicio hidrogenado (Si:H) saturando enlaces rotos. Las capas amorfas depositadas mediante PECVD contienen gran cantidad de hidrogeno, presentando una estructura hidrogenada (a-SiC_x:H) [71].

Como consecuencia, estas imperfecciones disminuyen la movilidad y aumenta la resistividad. Las impurezas de fósforo no están activas y se colocan en posiciones de defectos. Es necesario un paso térmico para poder eliminar estos defectos, hacer una reestructuración desde la red cristalina del material y de esta forma disminuir la alta resistividad y aumentar la movilidad de los portadores. [72] [73] [74]. Para el desarrollo de esta tesis utilizaremos el método de cristalización en fase sólida (SPC) para la cristalización de la capas amorfas [75] [76], la cual está conformada por inicio de proceso, rampa de subida, etapa de liberación de hidrógeno, rampa de subida y etapa de cristalización. En la figura 32 se muestra el perfil de temperatura con sus etapas, utilizado en el recocido de la capa de a-SiC_x:H

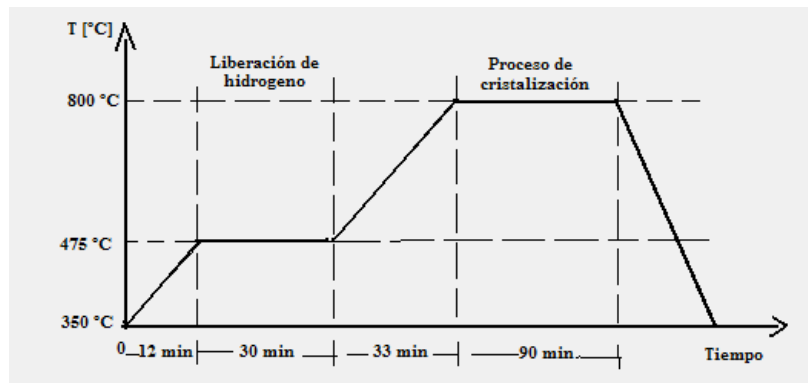


Figura 32. Perfil utilizado para el proceso de recocido a altas temperaturas con la técnica SPC de capas de a-SiC_x:H/c-Si de 300 nm de grosor.

El tiempo total empleado en el proceso de SPC es de 170 min un tiempo largo en comparación a la técnica de RTA [76] [77] o láser de excímero (ELA) [78].

El proceso se inicia con la introducción de las muestras a 350 °C. Esta temperatura está por debajo de la temperatura de depósito (400 °C) a continuación se realiza una rampa de subida de 10° por minuto hasta llegar a la etapa de liberación de hidrógeno a 475 °C, manteniéndose a esta temperatura durante 40 minutos. La razón de hacer el inicio del proceso de esta forma es conseguir una paulatina activación de los átomos de hidrógeno, o sea, su separación con el silicio moviéndose por la capa amorfa hasta la superficie de forma suave [79] [80]. [81]. En la figura 33 se presenta fotos hechas con SEM de la capas a-SiC_x:H después de la etapa de liberación de hidrogeno (a) explotada y (b) sin explotar.

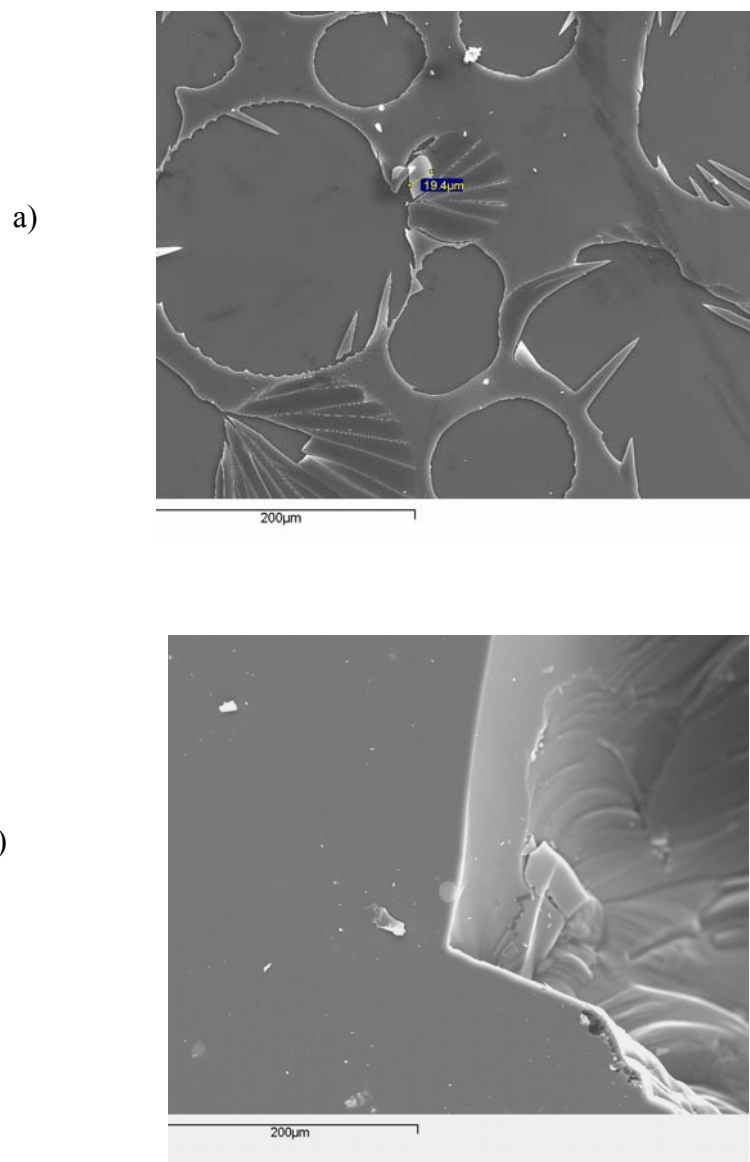


Figura 33. Foto de SEM de capas después de la liberación de hidrogeno, (a) explotada y (b) sin explotar.

La etapa siguiente luego de la liberación del hidrogeno es subir la temperatura del horno hasta la etapa de cristalización (800 °C) con una rampa de subida de 10° por minuto. La etapa tiene un período de duración de 90 minutos para una capa de a-SiC_x:H intrínseca y para una dopada con fósforo de 300 nm de grosor.

4.3. Experimentos y resultados.

“Confirmación de la cristalización de capas a-SiC_x:H”.

4.3.1. Medidas con Fourier Transformed Infrared.

Las capas de a-SiC_x:H después de ser depositadas por PECVD, contienen gran cantidad de hidrógeno, que debe ser liberado para evitar problemas de agrietamiento o estrés, cuando se realiza el recocido de la capa amorfa [82] [83] [84]. Con medidas de Fourier Transformed Infrared (FTIR) se pueden detectar las bandas de vibración relacionadas con los enlaces de monóhidridos (Si-H) en la banda de 2100 cm^{-1} y políhidridos (Si-H₂) en la banda de 2016 cm^{-1} [85] [86] [87]. En la figura 34 se puede ver el pico correspondiente a los enlaces de Si-H y Si-H₂ de la capas a-SiC_x:H intrínseca y dopada con fósforo.

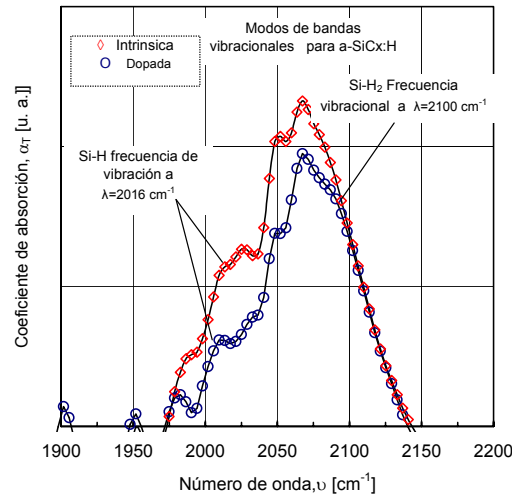


Figura 34. Coeficiente de absorción de las bandas vibracionales relacionadas con los enlaces de Si-H y Si-H₂ en la frecuencia de 2016 y 2100 cm^{-1} para capas de a-SiC_x:H intrínseca y dopada con fósforo [86] [87]

Con medidas de transmisión en el rango de 2000 a 2100 cm^{-1} con el FTIR se puede confirmar la liberación de H₂ midiendo (ex-situ) antes y después del paso térmico el pico relacionado con el enlace de silicio-hidrógeno (Si-H). En la figura 35 se puede ver la confirmación de la liberación del H₂ con la disminución del pico relacionado con el enlace Si-H a causa del paso térmico. El sustrato de c-Si también se muestra como referencia.

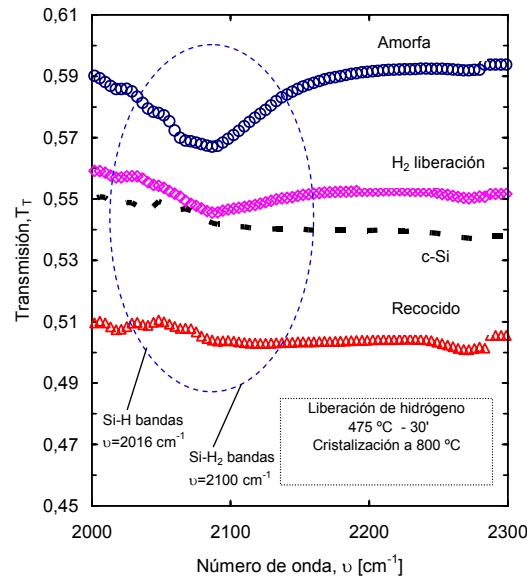


Figura 35. Medida de transmisión hecha con FTIR en donde se hace seguimiento de la liberación de hidrógeno después del paso del paso térmico.

4.3.2. Investigación de la formación de nano-cristales de silicio con el recocido en estructuras de SiCx/c-Si.

A partir de medidas de FTIR de transmisión y/o de reflexión en el rango del infrarrojo se puede extraer información relacionada con las propiedades ópticas de la capa, permitiendo conocer los cambios que sufre antes y después del proceso de recocido [88]. El programa NKD permite ajustar estas curvas de

transmisión óptica utilizando el modelo de osciladores de Lorentz y extraer valores del índice de refracción y el coeficiente de extinción,

En la figura 36 se puede ver medidas hechas con FTIR en el rango de 1000 a 10000 cm⁻¹ (1 a 10 μm) de transmisión (a) y reflexión (b) de capas a-SiC_x:H sobre c-Si depositadas con las condiciones de la tabla VIII, antes y después del recocido, ajustadas con el programa NKD empleando el modelo de oscilador de Lorentz.

Las capas de a-SiC_x:H en estado amorfo presentan similar comportamiento tanto en la medidas de transmisión como en la medida de reflexión, indicando que ambas capas tienen iguales características (Grosor, composición, propiedades ópticas, etc.) [89] [90].

Después del recocido las propiedades de la capa cambian, pero la presencia de impurezas de fósforo ocasiona un fuerte cambio en las propiedades ópticas de la capa dopada. Este cambio se refleja tanto en la medida de transmisión como en la de reflexión.

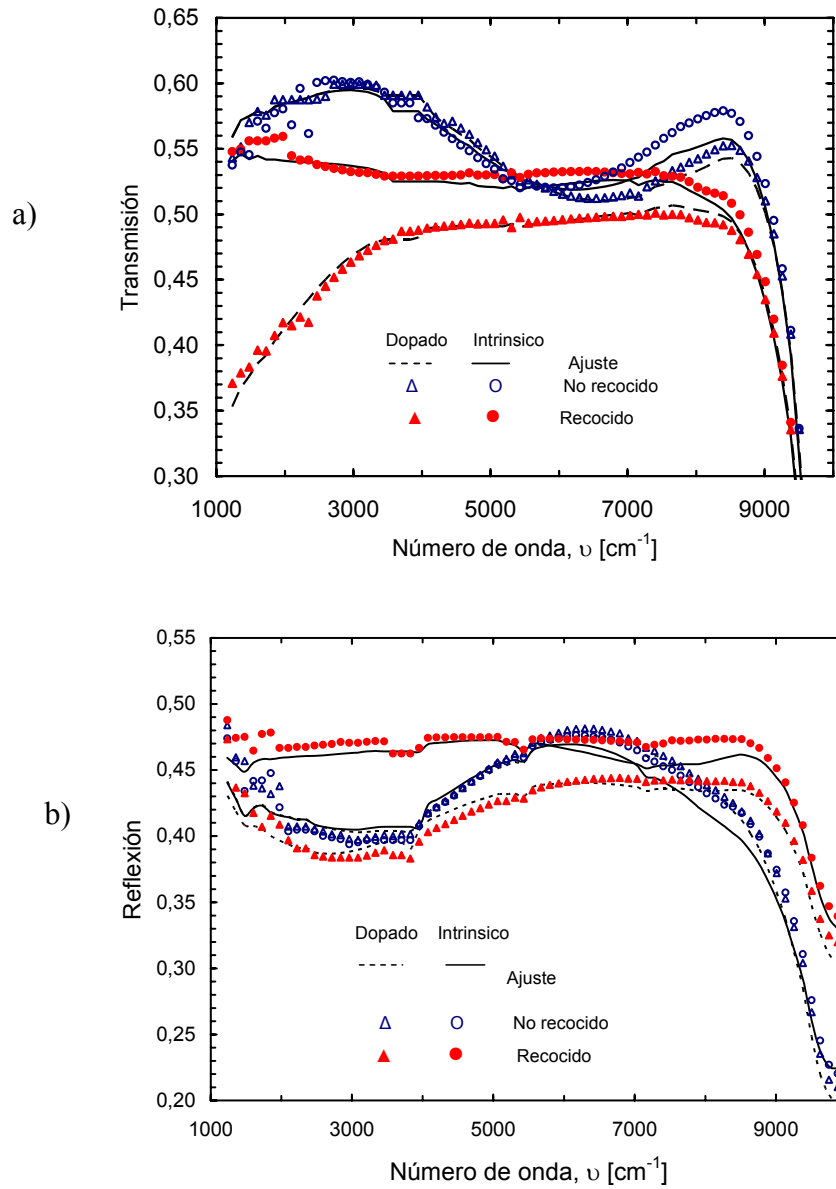


Figura 36. Medidas de transmisión (a) y reflexión (b) hechas en FTIR de capas a-SiC_x:H intrínsecas (círculos) y dopada con fósforo (triángulos) antes (símbolos vacíos) y después (símbolos rellenos) del recocido ajustados con el modelo de Lorentz.

El aumento de la absorción después del recocido en la capa dopada en el rango del infrarrojo es debido a las impurezas de fósforo que cambian la condición intrínseca de la muestra. Para medidas en rangos mayores a las 2 μm el mecanismo de cargas libres domina en el proceso de absorción [33] [91]. Este efecto es confirmado con la medida del FTIR cuando la transmisión disminuye para la capa dopada respecto a la intrínseca, en el rango de 1000 a 4000 cm⁻¹ (2,5 a 3,33 μm). Este cambio se puede ver mejor si se analiza el coeficiente de extinción (k_e) y el índice de refracción (n_e) extraídos del espectro transmisión y reflexión medido con FTIR.

Las curvas han sido ajustadas aplicando el modelo de oscilador de Lorentz, utilizando el programa NKD permitiendo extraer el valor del coeficiente de extinción (k_e) y el índice de refracción (n_e) [92] [93].

En la figura 37 se pueden ver las curvas de las capas de a-SiC_x:H antes y después del recocido del índice de absorción y del coeficiente de extinción, para un rango de medida entre 1000 y 10000 cm⁻¹.

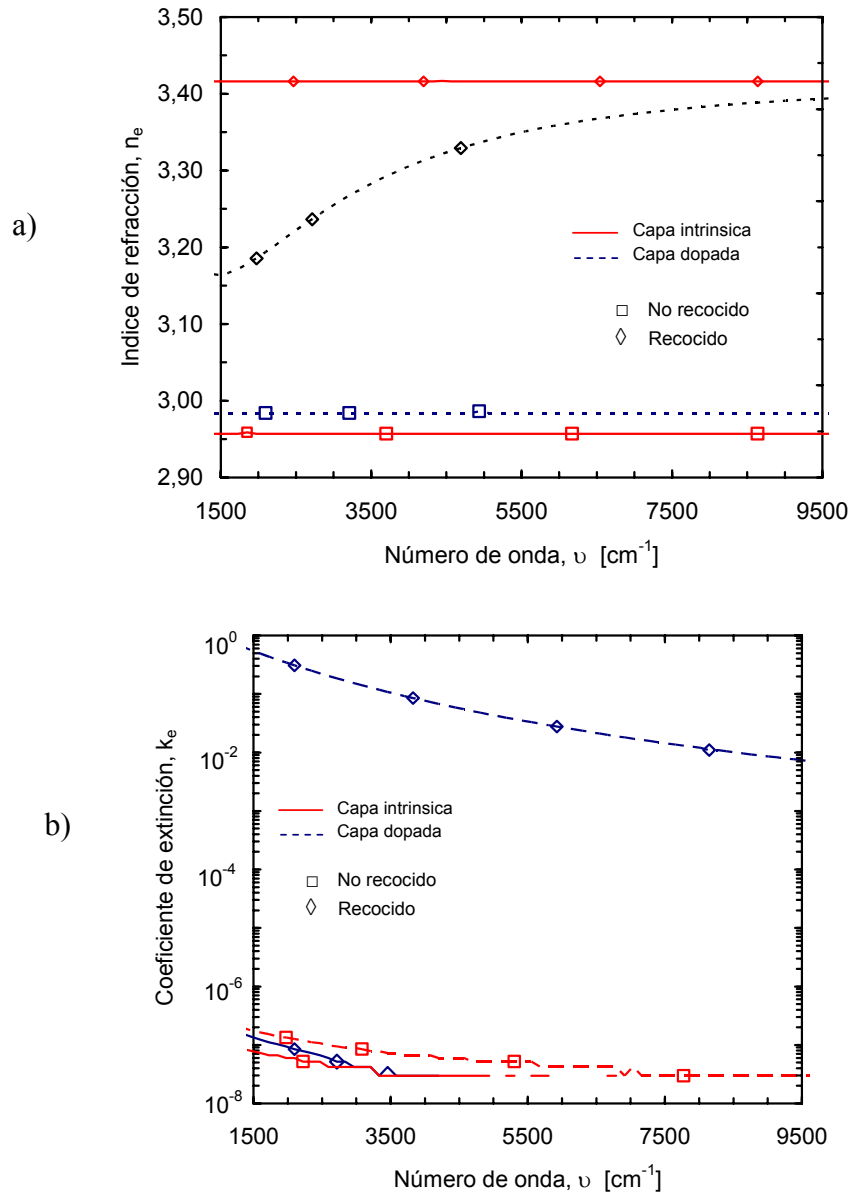


Figura 37. (a) Índice de refracción (n_e) y (b) coeficiente de extinción (k_e) extraídos de las medidas de transmisión hechas con el FTIR y ajustadas con el modelo de Lorentz [86].

Claramente se puede ver el cambio que sufren las capas después del recocido. El valor del índice de refracción de la capa intrínseca está por encima del valor índice de refracción de la capa dopada, coherente con el resultado de la figura (36b), en el que la capa dopada refleja menos que la intrínseca. Por otra parte en el coeficiente de extinción se puede ver una diferencia importante que causa el efecto del dopado de la capa. En la capa dopada se marca una diferencia de 7 órdenes de magnitud por encima del espectro de la capa intrínseca indicando que es más absorbente. Este resultado es coherente con el de la medida de transmisión (figura 36a).

De lo anterior podemos decir que el cambio ocasionado en el n_e depende en gran medida del proceso de recocido. Las impurezas de fósforo de la capa dopada marca solo una pequeña diferencia en la reflexión de la capa después del recocido. Por otro lado en k_e se marca un cambio significativo después del recocido a causa del dopado de la capa, debido al mecanismo de cargas libres que domina en el rango de la absorción en medidas del infrarrojo.

4.3.3. Medidas de difracción de rayos-X.

Con medidas de difracción de rayos X (XRD) se puede confirmar la cristalización de las capas después del proceso de recocido. En la figura 38 se ven las medidas hechas a las capa a-SiC_x:H (a) intrínseca y (b) dopada con fósforo de 300 nm de grosor antes y después del recocido a 800 °C durante 1 h y 30 m. En las medidas después del recocido de capa dopada (figura (a)) aparecen tres picos característicos de difracción que confirman la cristalización de la capa. En los ángulos de 28,9°, 47,5° y 56,4° grados correlacionándose con las orientaciones cristalográficas de $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$, $\langle 311 \rangle$ [94]. En la capa intrínseca (figura (b)) no aparecen los picos característicos indicando que la capa aun se encuentra en estado amorfo. El crecimiento de los cristales se dan de forma aleatoria, con un pico de máxima intensidad en la orientación $\langle 111 \rangle$ [95] [96].

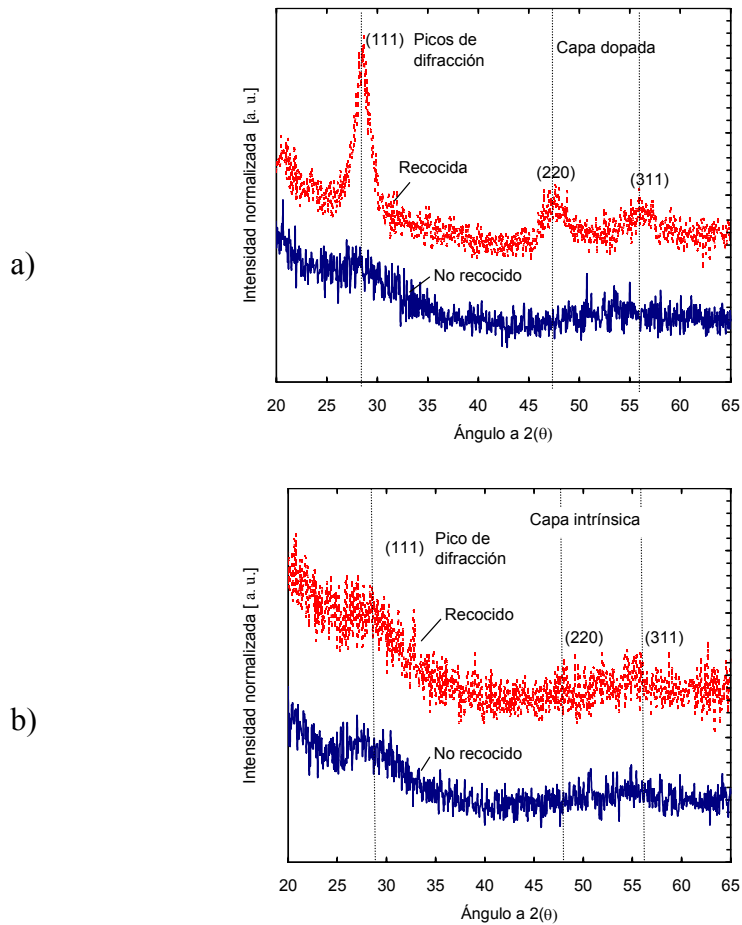


Figura 38. Espectro XRD de la capa a-SiC_x:H (a) dopada con fósforo y (b) intrínseca de 300 nm de grosor antes y después del recocido durante 1 hora y 30 m a 800 °C.

Con el equipo de X-RD es posible hacer medidas combinadas con altas temperaturas en un rango de 27 °C a 1000 °C. De esta forma monitorizar la evolución de los picos durante la cristalización de las capas de a-SiC_x:H.

La muestra se coloca en una platina, que cumple la función de soporte y de calentador. Esta forma de calentar la muestra es un problema porque no reproduce las condiciones de un horno, además la capa recibe la energía por conducción a través del contacto trasero. El contacto entre el substrato-platina no es el más indicado porque la muestra sólo descansa sobre la platina ocasionando que exista una pérdida de 60 °C de temperatura entre el platino y el substrato. Este valor se confirmó comparando la temperatura programada y midiendo con ayuda de un termopar la temperatura a la que está la muestra. Por este motivo la temperatura programada para la realización del experimento es de 900 °C.

Los difractogramas que hace el equipo tienen una duración mínima de 30 minutos. De esto que el análisis se sitúe en un rango de medida de 25° a 35°, donde se produce el pico dominante correlacionado con la orientación $\langle 111 \rangle$. A ambas muestras (intrínsecas y dopadas) se les programó el mismo perfil de temperatura haciendo una primera medida a 27 °C, una segunda medida a 500 °C y luego aumentando en pasos de 100 °C hasta llegar a la temperatura de proceso 900 °C. A partir de este momento se repitieron las difractogramas durante 3 horas manteniendo la temperatura de 900 °C. En la figura 39 se

muestra la medida in-situ hecha en el equipo de X-DR del crecimiento pico característico que confirma la cristalización para una capa de a-SiC_x:H (a) dopada y (b) intrínseca con 300 nm de grosor.

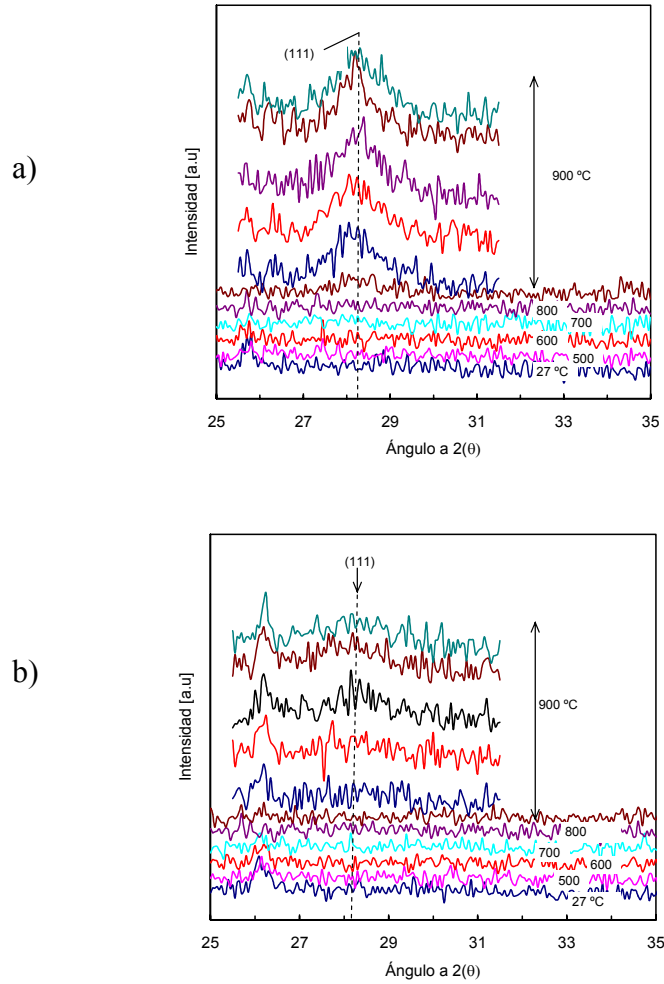


Figura 39. Medida hecha con el equipo de XRD in-situ combinada con temperatura de las capas de a-SiC_x:H (a) dopada con fósforo y (b) intrínseca durante 3 h a 900 °C.

La capa dopada (figura (a)) presenta un pequeño pico en la primeros 30 minutos de la medida del difractograma y los siguientes 30 minutos el pico se forma con mayor intensidad indicando que en la capa se han formado cristales con una orientación preferente de crecimiento en la dirección $\langle 111 \rangle$ [96]. Este resultado demuestra que la a-SiC_x:H dopada con fósforo de 300 nm de grosor cristaliza. En los primeros 30 minutos de recocido empieza la fase de cristalización formando las semillas cristalinas y después se cristaliza en los siguientes 30 minutos.

A la capa intrínseca (figura (b)) se le aplicó el mismo perfil de temperatura y se empieza a intuir una formación de pico en la orientación $\langle 111 \rangle$ a partir del segundo difractograma. A partir del cuarto difractograma se forma con más claridad. Este resultado indica que la capa intrínseca necesita más tiempo para que ocurra el proceso de cristalización y en la primera hora de proceso empieza a formarse las primeras semillas cristalinas, en las siguientes horas se forman los primeros cristales.

4.3.4. Medida de la fase de cristalización por reflexión en el rango de la ultravioletas UV.

Se puede confirmar la fase de cristalización de las capas amorfas después de un proceso de recocido [97] [98]. En la figura 40 se muestran las medidas hechas por reflexión en el rango de 200 a 400 nm de capas intrínsecas y dopadas con fósforo en la que se ve el cambio que sufre la capa antes y después del recocido. También se muestra c-Si como referencia donde aparecen los picos característicos en 274 nm y 368 nm [98].

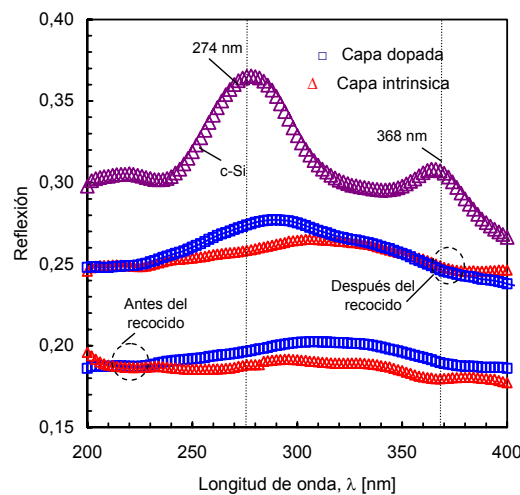


Figura 40. Espectro de reflexión de las capas intrínseca (triángulos) y dopada con fósforo (cuadrados). Antes y después del recocido a 800 °C durante 1 h y 30 m.

En la capa amorfa estos picos no aparecen, lo que confirman su estado. En las muestras recocidas se aprecia un pico en 274 nm siendo más evidente en la capa dopada con fósforo. Confirmando la formación de nano-cristales en la capa.

A medida que la capa amorfa se acerca al estado de cristalinidad, aumenta la intensidad en toda la señal en el rango medido. Aumentando aun más en la longitud de onda de 274 nm [99] [100]. La capa intrínseca aumenta la intensidad de señal pero no aparece este pico de máxima intensidad, lo que muestra que su estado sigue manteniéndose amorfo.

4.3.5. Supervisión de la fase de cristalización con medidas in-situ de transmisión óptica.

El equipo de medida óptica que se explicó en el capítulo (2) es empleado para medir la cristalización in-situ de capas de a-SiC_x:H intrínseco y dopado con fósforo, ambas de 300 nm de grosor. R. Bermann et al. [18] logró medir esta fase para capas de a-Si depositadas sobre vidrio, observando un cambio en forma de escalón durante la medida [18].

En la figura 41 se muestra la curva medida in-situ mediante el equipo de medida óptica utilizando la técnica de SPC para el recocido de las capas de a-SiC_x:H.

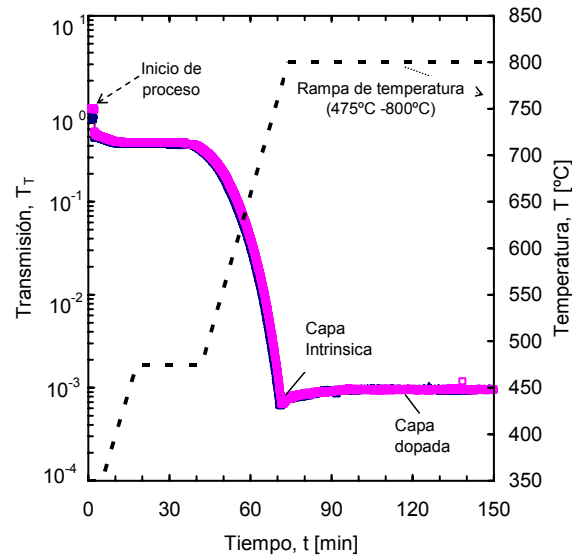


Figura 41. Medida in-situ de la transmisión en función del tiempo hecha con el equipo de medida óptica a alta temperatura.

En la curva media in-situ no se aprecia ningún tipo de cambio en forma de escalón, que pueda ser relacionado con el cambio de estado de la capa a-SiC_x:H de amorfo a cristalino. Solo se ve los cambios producido por la rampa de temperatura. En todo el rango de la medida ambas curvas se comportan de igual forma superponiéndose la una con la otra. De esto que se haga un análisis por tramos observando por separado las etapas del proceso de cristalización.

En la figura 42 se puede ver el paso de liberación de hidrógeno medido in-situ con la transmisión óptica, comparada con la rampa de temperatura.

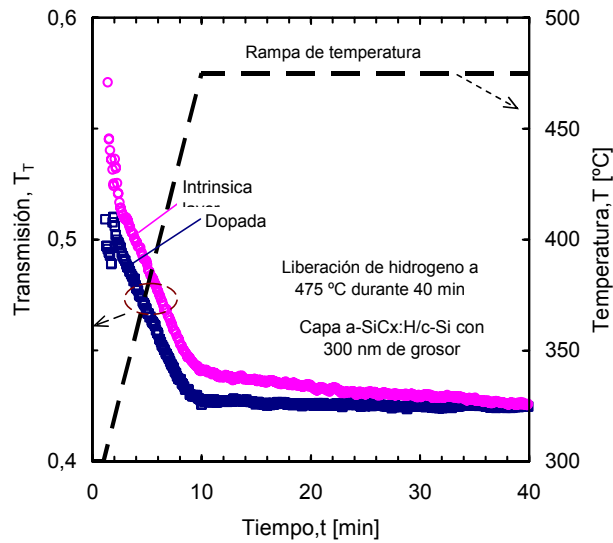


Figura 42. Medida in-situ del paso de la liberación de hidrogeno a 475 °C durante 40 min medido con el equipo de medido óptica.

La temperatura del horno cuando se introduce la muestra hasta colocarla en el camino óptico (LED –detector) es de 350 °C, luego se deja 5 minutos máximo para que se establezca la señal. Después se aumenta la temperatura del horno con una rampa de 10° por minuto hasta llegar a 475 °C. Durante la liberación de hidrógeno la señal de transmisión para las capas a-SiC_x:H intrínseca y dopada con fósforo cambian debido al aumento de la absorción en la oblea de c-Si. Para la capa dopada con fósforo en el inicio del proceso la señal medida se sitúa por

debajo de la capa intrínseca. En este tramo se puede ver un cambio, debido a que la absorción es baja y la señal de transmisión es alta. La transmisión de la capa con sustrato es 0,42 y la intrínseca es de 0,44. Luego al terminar los 40 minutos de la liberación del hidrógeno ambas capas presentan el mismo valor de la transmisión (0,41).

Luego de la liberación del hidrógeno se aumenta la temperatura con una rampa de subida de 10° minutos hasta llevarla a temperatura de proceso de cristalización (800 °C). En la figura 43 se puede ver el comportamiento de las muestras durante la rampa de subida de temperatura (475 °C a 800 °C).

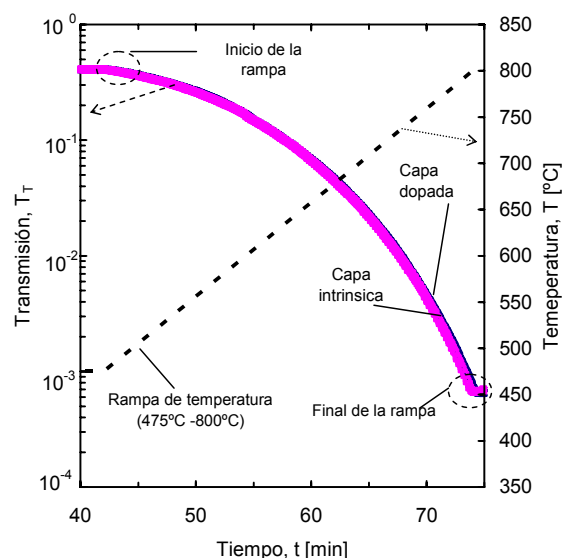


Figura 43 Rampa de subida de 475 °C a 800 °C del proceso de cristalización de capas a-SiC_x:H intrínseca y dopada con fósforo de 300 nm de grosor.

Durante la subida de la temperatura la transmisión disminuye a causa del aumento de la absorción en el c-Si, siguiendo el comportamiento de la rampa. Ambas muestras no presentan ninguna diferencia en su comportamiento siendo muy similar en todo el rango de la medida.

Una vez que termina la rampa de temperatura alcanzado los 800 °C, es natural que las muestras sigan calentándose algo con la inercia del horno y sobrepasen un poco el valor de la temperatura programada. El tiempo que tarda en recuperarse de la inercia de la rampa es llamada en esta tesis tiempo de recuperación térmica. En la figura 44 se puede ver la transmisión medida in-situ de las muestras al momento de acabar la rampa y llegar a la temperatura de proceso de 800 °C.

En la muestra con capa intrínseca y dopada, después de la recuperación térmica se puede ver una rampa hasta pasados 20 minutos y luego se consigue la estabilización de la señal. El comportamiento de ambas curvas es igual en todo el rango de medida. Durante la etapa de recocido a 800 °C de temperatura, se esperaría ver un cambio en forma de escalón, indicando que en la capa se ha dado el proceso de cristalización

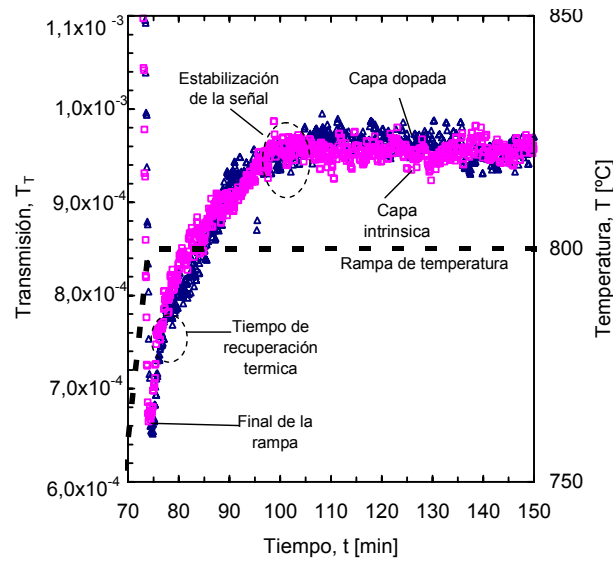


Figura 44. Curvas medidas in-situ de la transmisión óptica del proceso de cristalización a 800°C de dos capas a-SiC_x:H intrínseca y dopada con fósforo.

Es en esta fase donde las capas adquieren suficiente energía para formar las primeras semillas cristalinas y después se da el crecimiento de los cristales [18]. Con la configuración que se tiene en el equipo de medida óptica no es posible ver estos cambios. Esto se debe al efecto de la absorción en el sustrato c-Si, que aumenta con la temperatura disminuyendo la transmisión de la señal a un valor muy pequeño. Este efecto no deja ver algún cambio que se presente en la capa a-SiC_x:H. Al inicio de esta tesis se consideraba que el c-Si era semitransparente en el rango de media del espectro del LED, no teniéndose en cuenta el efecto de la temperatura que aumenta la absorción en el c-Si.