

Producción y tratamiento de películas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ mediante técnicas asistidas por láser de excímero

J. Castro^(*), S. Chiusi^(*), J. Serra^(*), B. León^(*), M. Pérez-Amor^(*), S. Martelli^(**),
R. Larciprete^(**) y N. Frangis^(***)

Resumen El creciente interés que suscita la búsqueda de nuevas técnicas para la obtención de materiales semiconductores, compatibles con la tecnología del silicio, ha llevado a desarrollar un sistema de depósito y postprocesado en alto vacío (HV) de Si-Ge mediante técnicas asistidas por láser excímero. Se han obtenido películas amorfas de germanio mediante el depósito químico en fase vapor inducido por láser (LCVD), que posteriormente han sido recristalizadas con uso de la inducción de epitaxia por medio de láser pulsado (PLIE). Las películas depositadas sobre sustratos de silicio fueron caracterizadas mediante XRD, HREM y Raman, revelándose que son amorfas con un alto grado de homogeneidad. Se ha estudiado la morfología y la estequiometría de las muestras por medio de XRD, HREM y XPS tras el tratamiento para inducir la cristalinidad de la aleación sobre el sustrato de silicio, observándose la dependencia del grado de heteroepitaxia y variación de la composición en la aleación, con el número y la energía de los pulsos del láser.

Palabras clave: Láser de excímero. LCVD. PLIE. Germanio. Aleación Si-Ge. Heteroepitaxia.

Production and treatment of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films by excimer laser assisted techniques

Abstract Heterostructures of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys on Si (100) have been achieved using two different excimer laser techniques. The first one, the Laser Induced Chemical Vapour Deposition (LCVD), was used in order to deposit germanium on Si (100) substrates via photolysis of GeH_4 as precursor gas. The resulting films show a very homogeneous and amorphous structure as determined by HREM, XRD and Raman analysis. These deposited amorphous germanium films and a part of their underlying Si (100) substrate were melted using the second technique, the Pulsed Laser Induced Epitaxy (PLIE), inducing an epitaxial recrystallization of a Si-Ge alloy. The analysis of the obtained alloys by HREM, XRD, and XPS, reveals a strong dependence of the crystal quality and of the germanium concentration profile from the number of pulses.

Keywords: Excimer laser. LCVD. PLIE. Germanium. Si-Ge alloys. Heteroepitaxy.

1. INTRODUCCIÓN

La obtención y caracterización de aleaciones Si-Ge ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) ha sido ampliamente estudiada dado su potencial en el desarrollo de diferentes clases de dispositivos microelectrónicos, como, por ejemplo,

BiCMOS (*Bipolar Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) y optoelectrónicos como detectores de infrarrojo. El principal problema que presenta la generación de dichas heteroestructuras es el desacople de red entre ambos. El silicio y el germanio cristalizan con la estructura del diamante (1), pero con una diferencia entre sus parámetros de red de un 4,17 %, lo que genera un rápido incremento de la energía elástica almacenada en la red al crecer una aleación de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Aparece, así, un espesor crítico, que, en el caso de una concentración de germanio del 20 %, es de aproximadamente 100 nm (2).

(*) Dpto. de Física Aplicada, Univ. de Vigo. Lagoas-Marcosende 9. 36280-Vigo (España).

(**) ENEA, Dpto. INN/FIS-SPET, Via E. Fermi 27. 00044-Frascati (Roma, Italia).

(***) Dpt. Physics. Aristotle Univ. of Thessaloniki. 54006-Thessaloniki (Grecia).

Las primeras aleaciones con calidad suficiente se obtuvieron en muestras depositadas mediante epitaxia de haz molecular (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) y depósito químico en fase vapor (CVD, *Chemical Vapour Deposition*) (3). Dichas técnicas implican unas condiciones muy restrictivas en el proceso de crecimiento de las películas. Un bajo nivel de defectos y contaminación en la superficie base, junto a un control muy preciso de las condiciones de temperatura son condiciones necesarias para poder obtener un depósito libre de defectos (4). A todo ello, debe añadirse una tecnología de elevado coste al emplear sistemas de ultra alto vacío y baja versatilidad. Por ello, se buscan sistemas de depósito más simples que permitan una aplicación industrial.

Como alternativa al MBE y CVD surgen las técnicas asistidas por láser. Este, puede utilizarse para generar una modificación sobre un depósito ya realizado por otros métodos, o bien, emplearse en la realización del depósito y su posterior modificación. Dentro del segundo bloque, los dos procesos pueden ser simultáneos (5) o bien secuenciales (6-8). El presente trabajo se enmarcaría dentro de los últimos, siendo empleado el depósito químico en fase vapor asistido por láser (LCVD *Laser Induced Chemical Vapour Deposition*) con una posterior inducción a la epitaxia por medio de la técnica PLIE (*Pulsed Laser Induced Epitaxy*).

En el depósito por LCVD, los gases precursores son disociados por los fotones de una fuente de radiación láser con energía suficiente para romper determinados tipos de enlace entre los átomos que forman la molécula. Por tanto, se trata de un fenómeno altamente selectivo, produciéndose la fotólisis de determinados enlaces. En el caso presente, se deposita germanio amorfo sobre Si (100) partiendo de germano (GeH_4) como gas precursor.

El LCVD supone el depósito controlado por la radiación del láser, pudiendo alcanzar una alta resolución en el espesor. De esta forma, no sería necesario trabajar a temperaturas elevadas, como en el caso del CVD convencional, lo que permite emplear la temperatura del sustrato como parámetro para la minimización de la difusión de impurezas o dopantes. La velocidad del depósito puede ser controlada por el láser en función de la intensidad del haz empleado, frecuencia y longitud de onda escogida, independientemente de la temperatura del sustrato (siempre y cuando, ésta sea inferior a la de pirólisis del gas precursor empleado) (9).

En el postprocesado por PLIE, se induce la heteroepitaxia (crecimiento de un cristal epitáctico al sustrato) por medio de la acción del láser. Dicho proceso consiste en el fundido de la película depositada y parte del sustrato cristalino, difusión en fase líquida de átomos del depósito y del sustrato entre sí, y rápida recristalización hacia la superficie

tomando como base la estructura cristalina del sustrato. Este proceso es muy sensible a la naturaleza y espesor del depósito, al sustrato, y a las características de la radiación incidente (10). La diferencia de homogeneidad en el depósito, como en el caso de variaciones locales de concentración, puede generar zonas con distintos valores de absorción y temperaturas de fundición, creando nucleaciones que impiden una perfecta cristalización. Una densidad de energía irradiada demasiado baja produce un fenómeno semejante cerca de la superficie de la muestra al fundir sólo una fina capa de depósito e inducir una nucleación en ella. En cambio, la excesiva energía llevaría a un proceso de ablación. Por consiguiente, para poder alcanzar una óptima heteroepitaxia es preciso fundir de modo homogéneo la película depositada, junto a una pequeña porción de sustrato cristalino para que actúe como "semilla" del nuevo cristal (11).

Característica fundamental del PLIE, es la escala de tiempo en la que la muestra se encuentra sometida a altas temperaturas, típicamente 1 ms para el caso de pulsos de duración entre 20-30 ns. Esto supone una gran ventaja a la hora de obtener películas de gran calidad, suficientemente libres de defectos, por ser la velocidad de generación de dislocaciones inferior a la de cristalización. Otra propiedad es lo selectivo en cuanto a la distribución espacial de la muestra, actuándose así sobre regiones bien delimitadas. Además, se añade la sencillez de control sobre los parámetros del proceso: número de pulsos y densidad de energía por pulso (12).

2. SISTEMA EXPERIMENTAL

Las muestras se realizaron en un sistema LCVD de alto vacío (HV *High Vacuum*) donde se procesó GeH_4 a una presión total de 50 mbar. La fuente láser es un excímero de ArF con radiación ultravioleta de 193 nm, que trabaja a 150 Hz con el haz paralelo al sustrato (13). Se trabajó a 250 °C, depositando sobre sustratos de Si (100) que previamente se habían limpiado mediante ataque químico con HF. El espesor de las películas depositadas se midió por perfilometría y el carácter amorfo y homogéneo se verificó por difracción de rayos X (XRD *X-Ray Diffraction*) y microscopía electrónica de alta resolución (HREM *High Resolution Electron Microscopy*). Esta naturaleza es esencial en el proceso de PLIE, dadas las diferencias en absorción para un mismo material dependiendo de su estructura. En este caso, irradiando silicio y germanio con energías en el rango ultravioleta, se tiene un coeficiente de absorción de aproximadamente dos órdenes de magnitud más en películas amorfas que cristalinas (14).

El postprocesado se realizó en un sistema de ultra alto vacío (UHV *Ultra High Vacuum*) con

vacío base de 2×10^{-10} mbar de manera que se evitase la posible contaminación en la aleación generada. La radiación provenía de un excímero de KrF de 248 nm con una densidad de energía constante de $0,5 \text{ J/cm}^2$ en una superficie de $0,7 \text{ cm}^2$, siendo el haz previamente homogeneizado mediante un sistema óptico. Este proceso se hizo sobre depósitos de 15, 20 y 10 nm, a los que se aplicaron 1, 5 y 10 pulsos, respectivamente. Posteriormente, se analizaron *in situ* por espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) para fijar la concentración de germanio en la aleación y por XRD y HREM con objeto de conocer la estructura cristalina del material (15).

3. RESULTADOS

El estudio realizado determina la naturaleza del material obtenido por LCVD y la influencia del número de pulsos con una densidad de energía constante, empleando la técnica del PLIE.

Los trabajos al respecto de la influencia del número de pulsos y la distribución de concentración en el interior de la aleación (16), han mostrado que un aumento en el número de pulsos supone uniformar el perfil de concentración con la profundidad, sin afectar por ello al espesor total. En la figura 1 se observa la evolución de la concentración de germanio en muestras irradiadas con 1, 5 y 10 pulsos. Este análisis se realizó por medio del *depth profile* XPS, un método destructivo para la muestra en el que se mide la relación de intensidad entre los picos del Ge 3d y del Si 2p para el cálculo de la proporción de germanio frente a silicio. El proceso se lleva a cabo monocapa a monocapa, siendo “arrancada” cada una de ellas mediante el bombardeo con

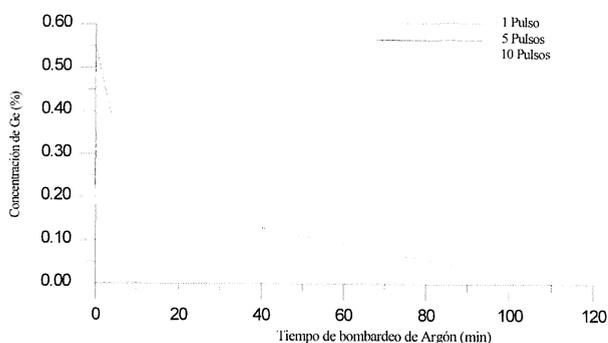


FIG. 1.— Perfil de concentración de germanio respecto al tiempo de bombardeo para las muestras irradiadas con 1, 5 y 10 pulsos de láser.

FIG. 1.— XPS germanium concentration profiles vs sputtering time for the sample annealed with 1, 5 and 10 laser pulses.

iones argón. La relación entre el tiempo de bombardeo y la cantidad de material arrancado se calibró mediante un análisis TEM (17).

La calidad de las películas obtenidas puede comprobarse en la figura 2 obtenida mediante HREM, donde se observa la heteroepitaxia de la aleación de $Si_{1-x}Ge_x$ sobre el substrato de Si (100) del borde inferior. Queda claramente mostrada la baja densidad de defectos obtenida y el alto grado de cristalinidad alcanzado tras 10 pulsos.

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La combinación de LCVD y PLIE pretende ser una alternativa en la producción de dispositivos semiconductores. Por ello, se ha elegido Si(100) como substrato, al tratarse de la orientación más ampliamente utilizada en la industria microelectrónica. Además, las distintas orientaciones del substrato Si(111) y Si(100), suponen distintos valores de la densidad de dislocaciones siendo mayor para el primero de los casos. Esto se debe a la velocidad de recristalización, que desempeña un importante papel en la generación de dislocaciones, aumentando la densidad de éstas a medida que disminuye dicha velocidad (aproximadamente $0,7 \text{ m/s}$ en el caso del Si (111) y alrededor de un orden de magnitud mayor en el Si (100)) (18).

La concentración de germanio en la red recristalizada es otro parámetro fundamental a la hora de alcanzar una buena calidad en la película final con un bajo número de dislocaciones. Tal y como se comentaba al comienzo, a medida que aumenta este valor, aumenta la energía de tensión acumulada disminuyendo el espesor crítico e incrementándose la densidad de dislocaciones. Trabajos realizados con ciclos de depósito de material amorfo y recristalización con láseres de XeCl (19), han mostrado la influencia de la concentración en la densidad de

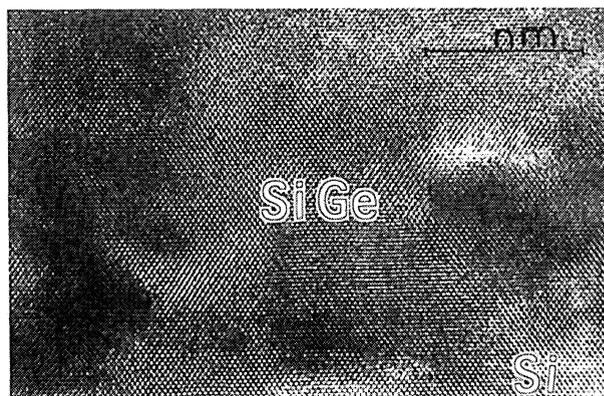


FIG. 2.— Imagen HREM de la película de $Si_{1-x}Ge_x$.
FIG. 2.— HREM image of the $Si_{1-x}Ge_x$ film.

defectos. Se obtuvieron muestras libres de defectos cuando la concentración era inferior al 5 % y de una buena calidad (con baja densidad de dislocaciones) para aquellas menores al 20 %. Para valores superiores, el número de defectos se incrementaba notablemente convirtiéndolas en inviables para futuras aplicaciones. Aquí, se han obtenido valores comparables en concentraciones de 10-15 % para espesores de recristalización mayores, sin el empleo de ciclos sucesivos y con una longitud de onda inferior, consiguiendo una mayor eficiencia en la absorción de la energía.

Por otro lado, pueden atribuirse los buenos resultados alcanzados a la homogeneidad de las capas amorfas depositadas mediante LCVD, que facilitan la obtención de una buena heteroepitaxia con el sustrato. Otros métodos ampliamente utilizados, como la implantación iónica, originan un perfil gaussiano en la concentración de átomos implantados con una zona de máxima concentración a pocos nanómetros de la superficie. La diferencia de concentración en el espesor del material supone un importante impedimento para una buena recristalización al poder generar una zona de nucleación en mitad del material fundido, exactamente a la profundidad en la que la concentración es máxima. (20).

5. CONCLUSIONES

Resumiendo, se puede afirmar que la combinación de LCVD y PLIE supone una prometedora alternativa a los métodos convencionales de depósito de aleaciones de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ dada la homogeneidad del depósito obtenido y la calidad de las películas finales irradiadas con sucesivos pulsos láser.

Agradecimiento

Queremos expresar nuestro agradecimiento a las entidades (UE, MEC, Xunta de Galicia), que han financiado nuestro trabajo a través de los proyectos: HCM EEC, ERBCHRXCT 930355, XUGA 32107B92DOG211, y de la beca MEC-SB93-A0742819D.

REFERENCIAS

- (1) ASHCROFT, N.W. y MERMIN, N.D. *Solid State Physics*, 1976: 76.
- (2) PEOPLE, R. y BEAM, J.C. *Appl. Phys. Lett.* 47, 1982: 322-325.
- (3) BEAM, J.C. *J. Vac. Sci. Technol.* A2, 1984: 436.
- (4) CHEN, L.P., CHOU, T.C., TSAI, W.C., HUANG, G.W., TSENG, H.C., LIN, H.C. y CHANG, C.Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 1995: 869-871.
- (5) GRONET, C.M., et al *J. Appl. Phys.*, 61, 1987: 2.407.
- (6) LOMBARDO, S., SMITH, P.M., UTTOMARK, M.J., BRUNCO, D.P., KRAMER, K., THOMPSON, M.O. *Appl. Phys. Lett.* 58 (16), 1991: 1.768.
- (7) CHANG, Y., CHOU, S.Y., KRAMER, J., SIGMON, T.W., MARSHALL, A.F. y WEINER, K.H. *Appl. Phys. Lett.* 58 (19), 1991: 2.150.
- (8) SERNA, R., BLASCO, A., MISSANA, T., SOLIS, J., AFONSO, C.N., RODRIGUEZ, A., RODRIGUEZ, T. y DA SILVA, M.F. *Appl. Phys. Lett.* 58 (13), 1996.
- (9) LOWNDES, D.H., GEOHEGAN, B.D., ERES, D., PENNYCOOK, S.J., MASHBURN, D.N. y JELLISON, Jr., G.E. *Appl. Phys. Lett.* 52 (22), 1988: 1.868.
- (10) ALEKSANDROV, L.N. *Prog. Crystal Growth and Charact.* Vol 9, 1984: 227-262.
- (11) GUEDJ, C., BOUCHIER, D., BOULMER, J., CLERC, C., CALVARIN, G., GODET, C., Roca i Cabarrocas, P., Houze, F. y Mencaraglia, D. *Appl. Surf. Sci.* 102, 1996: 28-32.
- (12) KRAMER, K.J., TALWAR, S., ISHIDA, E., WEINER, K.H. y SIGMON, T.W. *Single Chamber Processing*. Ed. Y.I. Nissim y A. Katz, 1993: 197.
- (13) CHIUSSI, S., GONZALEZ, P., SERRA, J., LEON, B. y PÉREZ-AMOR, M. *Appl. Surf. Sci.*, 106, 1996, 75-79.
- (14) HUMLICEK, J. *Optical Spectroscopy of SiGe*. (Kasper, E.(Ed.)). *Properties of strain and relaxed silicon-germanium*. INSPEC, IEE, Londres (R.U.) 1995.
- (15) MARTELLI, S., VIANEY, I., LARCIPRETE, R., BORSELLA, E., CASTRO, J., CHIUSSI, S. y LEON, B. *J. Appl. Phys.* 1997.
- (16) CHIUSSI, S., GONZALEZ, P., LEON, B., LARCIPRETE, R., WILLMOT, P., MARTELLI, S., CESILE, C. y BORSELLA, E., *Appl. Surf. Sci.* 102, 1996: 42-46.
- (17) LARCIPRETE, R., WILLMOTT, P., MARTELLI, S., CESILE, M. C., BORSELLA, E., CHIUSSI, S., GONZALEZ, P., LEON, B. *Appl. Surf. Sci.* 106, 1996: 179.
- (18) LOMBARDO, S., SMITH, P.M., UTTOMARK, M.J., BRUNCO, D.P., KRAMER, K. y THOMPSON, M.O. *Appl. Phys. Lett.* 58 (16), 1991: 1.768.
- (19) LOMBARDO, P., KRAMER, K., THOMPSON, M., SMITH, D. *Appl. Phys. Lett.* 59 (26), 1991: 3.455.
- (20) FRANGIS, N., VANLANDUYT, J., LARCIPRETE, R., MARTELLI, S., BORSELLA, E., CHIUSSI, S., CASTRO, J. y LEON, B. Enviado a *Appl. Phys. Lett.*