

**ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD  
TÉRMICA DEL  $\alpha$ -SiN<sub>x</sub>:H  
PRODUCIDO MEDIANTE LA  
TÉCNICA DE PLASMA ECR-CVD**



**TESIS DOCTORAL**

**Félix Lorenzo Martínez Viviente**

**Director: Prof. Dr. Ignacio Mártil de la Plaza**



Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Físicas  
Departamento de Física Aplicada III

**ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD  
TÉRMICA DEL  $\alpha$ -SiN<sub>x</sub>:H  
PRODUCIDO MEDIANTE LA  
TÉCNICA DE PLASMA ECR-CVD**

Félix Lorenzo Martínez Viviente

Director: Prof. Dr. Ignacio Mártil de la Plaza

Para la promoción al grado académico de  
Doctor en Ciencias Físicas

Madrid, enero de 2000

# *AGRADECIMIENTOS*

Esta tesis es el fruto de varios años de trabajo en el Departamento de Física Aplicada III de la Universidad Complutense de Madrid, y por tanto a ella han contribuido de forma significativa muchas personas. Un trabajo de investigación es casi siempre un trabajo en equipo, en especial dentro del campo de las ciencias experimentales, y particularmente en la Física de Semiconductores y las demás ramas de la Física del Estado Sólido aplicada. Ello es debido al gran número y diversidad de técnicas experimentales y analíticas que intervienen a la hora de abordar una investigación de este tipo, y que hace imposible para una persona sola adquirir un conocimiento profundo de todas ellas.

Por esa razón quiero expresar en este apartado mi sincero agradecimiento, aprecio y respeto a las personas que me han ayudado y que han contribuido a este proyecto:

- De una manera especial y en primer lugar al Prof. Dr. **I. Mártil**, por la dirección de esta tesis y su constante apoyo, no sólo en lo relativo a mi formación académica y científica, sino también en todo lo concerniente a mi estancia en Madrid durante los largos años de trabajo y estudio. Sin duda el haber contado con su dirección y apoyo personal ha sido el factor decisivo que más ha contribuido a llevar adelante este proyecto hasta su final. Por eso, el mejor recuerdo de todo el trabajo realizado será siempre la huella dejada por su enseñanza, dedicación y amistad.
- Al Prof. Dr. **G. González-Díaz** debo también un especial agradecimiento por la dirección del equipo de investigación en que esta tesis ha tenido lugar, y la solución de muchas dificultades teóricas y experimentales con el apoyo del Centro de Asistencia a la Investigación que él dirige.
- Al Prof. Dr. **F. Sánchez-Quesada** quiero agradecer la dirección del departamento y del grupo de investigación, y su ejemplo personal de excepcionales virtudes humanas.
- A los miembros del equipo de investigación: Prof<sup>ra</sup>. Dr<sup>a</sup>. **M. L. Lucía**, Dr<sup>a</sup>. **M. N. Blanco**, **E. Redondo**, **M. A. Navacerrada**, **R. Cimas**, **A. del Prado**, **E. San Andrés**, **P. Fernández**, y **F. Herrera**. Gran parte del trabajo presentado en esta tesis les pertenece también a ellos pues es fruto de una estrecha colaboración, convivencia y amistad en el día a día del trabajo del laboratorio. Por todo ello y su calidad humana demostrada en numerosas ocasiones deseo expresar mi sincera gratitud.
- Al Prof. **D. Arias** y a los demás profesores, compañeros y estudiantes que participan de nuestro trabajo diario en el departamento y en el laboratorio, de una manera especial a los más próximos como Dr<sup>a</sup>. **S. Muñoz**, Dr. **J. M. Miranda**, Dr. **J. P. Santos**, **M. A. Martín**, **Zouhair**, **Alberto**, **Javier**, **María**, **José Antonio**, **María José**.
- Agradezco al Prof. Dr. **J. A. de Agapito** su apoyo como director del departamento durante los primeros años de esta tesis.
- A las personas de la UCM que han proporcionado un apoyo administrativo y técnico a este proyecto, entre ellas D<sup>ña</sup>. **P. Ibarra**, D. **G. Sánchez**, D. **L. Ripoll**.
- Al Prof. Dr. **E. Iborra**, muchas gracias por su experta ayuda en las medidas de espectroscopia Fourier en el infrarrojo (FTIR), por las interesantes discusiones y valiosas enseñanzas, y por proporcionarnos desinteresadamente la utilización de su espectrofotómetro.
- Muchas gracias al Dr. **J. Cárabe** y al Dr. **J. Gandía**, que también de una manera desinteresada nos permitieron usar su espectrómetro de ultravioleta-visible y el software desarrollado por ellos mismos para el análisis de las constantes ópticas, además de dedicar mucho de su tiempo a explicarme numerosos detalles de las medidas y los cálculos. Así mismo agradezco al Prof. Dr. **E. Márquez** y su equipo la importante colaboración prestada con técnicas complementarias en este mismo campo de la caracterización óptica.

- Al Prof. Dr. **F. López** y al Dr. **D. Bravo**, mi agradecimiento por muchas medidas de resonancia de espín electrónico (ESR) que han sido una valiosa contribución a la tesis, y por estar siempre dispuestos a abordar nuevos problemas.
- Al Dr. **G. Ellis**, muchas gracias por las medidas de microscopía FTIR de transmisión, y por su apoyo y amistad que han sido una gran ayuda.
- A la Dr<sup>a</sup>. **E. Martínez Viviente**, del Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad de Murcia, por numerosas aportaciones realizadas en relación con los aspectos químicos contenidos en esta tesis.
- A los profesores que he tenido la suerte de tener durante mis estudios de Ciencias Físicas.
- Sin un lugar adecuado donde vivir en Madrid, nunca habría podido realizar esta tesis. Ese lugar fue la RMLCE “San Fernando”. A las personas que allí trabajan y hacen que sea un lugar agradable para vivir, a los celadores y administradores, a mis compañeros, y a los que han sido sus directores: D. **Manuel Silvestre**, D. **Timoteo Carnicero** y D. **José Luis Guerrero**, debo mi gratitud por haber sido mi segunda familia durante mucho tiempo.
- Ein sehr wichtiger Teil dieser Arbeit wurde in freundschaftlicher und enger Zusammenarbeit mit dem Hahn-Meitner-Institut Berlin durchgeführt. Ich möchte an dieser Stelle meine Dankbarkeit gegenüber Herrn Prof. Dr. **B. Selle** zum Ausdruck bringen, dafür, dass er durch sein persönliches Engagement ermöglicht hat, dass diese zufällig begonnene Zusammenarbeit sich zu einem von gegenseitiger Achtung und Freundschaft geprägten Verhältnis zwischen unseren beiden Forschungsgruppen entwickeln konnte. Während meines kurzen Aufenthaltes am HMI wurde ich mit ausserordentlicher Gastfreundschaftlichkeit von Herrn Professor Selle aufgenommen. Seine freundliche Art und die viele Zeit, die er mir widmete, machten es möglich, dass ich mich wie zu hause fühlen und mehr über Deutschland und die Deutschen erfahren konnte. Weiterhin möchte ich den Mitarbeitern des HMI Frau **Binner**, Frau **Studel**, Frau Dr. **I. Sieber**, Herrn Dr. **J. Röhrich**, Herrn Dr. **W. Bohne**, Herrn Dr. **K. Kliefoth**, Herrn Dr. **M. Schmidt**, Herrn Prof. Dr. **W. Füssel** und Herrn Prof. Dr. **W. Fuhs** für ihre geleistete Hilfe und Unterstützung danken.
- During my thesis work I had the luck to spend three nice months at the Technion, the Israel Institute of Technology, in Haifa. This was made possible by the kindness of Prof. Dr. **K. Weiser**, an outstanding man both as a person and as a scientist. During my stay in Israel I learnt not only science and humanity from the exceptional human qualities of Professor Weiser, but also to appreciate and admire the effort of a nation to live in peace. I gratefully remember this experience and the friendship of the Technion people: Ms. **A. Sharon**, Ms. **U. Tisch**, Prof. Dr. **J. Salzman** and Prof. Dr. **M. Orenstein**. Today Professor Weiser is no longer among us. This thesis is dedicated to his memory with all my affection, respect and gratitude.

# ÍNDICE

## ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA DEL $a$ -SiN<sub>x</sub>:H PRODUCIDO MEDIANTE LA TÉCNICA DE PLASMA ECR-CVD.

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción.	3
1.2. El nitruro de silicio amorfo hidrogenado ( $a$ -SiN <sub>x</sub> :H): microestructura y aplicaciones en microelectrónica.	3
1.3. Técnicas de formación de láminas delgadas por deposición química en fase de vapor activada por plasma (PECVD). La técnica de plasma remoto.	7
<i>1.3.1. Consideraciones generales.</i>	7
<i>1.3.2. El sistema de plasma remoto.</i>	10
1.4. El plasma de resonancia ciclotrónica de electrones (ECR).	12
1.5. Los tratamientos térmicos rápidos (RTA).	20
<b>CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICAS DE MEDIDA.</b>	<b>29</b>
2.1. Introducción.	31
2.2. El proceso de fabricación del $a$ -SiN <sub>x</sub> :H.	31
<i>2.2.1. Substratos y procesos de limpieza.</i>	32
<i>2.2.2. El reactor de resonancia ciclotrónica de electrones.</i>	34
<i>2.2.3. El horno de RTA.</i>	39
2.3. Medidas de composición.	42
<i>2.3.1. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS).</i>	43
<i>2.3.2. Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA).</i>	46
<i>2.3.3. Energy Dispersive X-Rays (EDX).</i>	51
2.4. Caracterización de la estructura de enlaces por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).	53
2.5. Espectroscopia en el ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR) para el estudio de las propiedades de absorción óptica.	59

2.6. Determinación de la estructura de defectos mediante resonancia de espín electrónico (ESR).	64
<b>CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN DEL <math>\alpha</math>-SiN<sub>x</sub>:H.</b>	<b>73</b>
3.1. Introducción.	75
3.2. Determinación de la composición mediante RBS y EDX.	76
3.3. Determinación del contenido de hidrógeno mediante espectroscopia infrarroja.	82
3.4. Reacciones químicas de la red activadas térmicamente.	88
3.5. Influencia del tiempo de RTA en la densidad de hidrógeno enlazado.	94
3.6. Determinación comparativa del contenido de hidrógeno mediante ERDA y FTIR.	100
<b>CAPÍTULO 4. ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DEL <math>\alpha</math>-SiN<sub>x</sub>:H.</b>	<b>111</b>
4.1. Introducción.	113
4.2. Anchura y posición de las bandas de absorción en el infrarrojo.	114
4.2.1. <i>Banda del enlace silicio-nitrógeno.</i>	114
4.2.2. <i>Banda del enlace silicio-hidrógeno.</i>	121
4.2.3. <i>Banda del enlace nitrógeno-hidrógeno.</i>	127
4.3. Influencia del tiempo de RTA entre 10 y 40 segundos en las bandas de absorción en el IR.	130
4.4. Estructura de defectos. Procesos activados térmicamente en los centros de captura de carga.	134
4.4.1. <i>Influencia de la iluminación con luz UV en la detección de defectos.</i>	135
4.4.2. <i>Influencia de los procesos de RTA en la detección de defectos.</i>	139
<b>CAPÍTULO 5. PROPIEDADES DE ABSORCIÓN ÓPTICA.</b>	<b>149</b>
5.1. Introducción.	151
5.2. Absorción óptica en sólidos amorfos.	152
5.3. Índice de refracción, espesor y coeficiente de absorción.	153
5.4. Constantes de absorción óptica: <i>gap</i> , energía de Urbach y parámetro de Tauc.	159

5.4.1. Anchura de la banda de energía prohibida.	161
5.4.2. Coeficiente de Tauc y energía de Urbach.	164
5.4.3. Relación entre la energía de Urbach y la densidad de enlaces no saturados de silicio a través del modelo de conversión de enlaces débiles en enlaces rotos.	169

## **CAPÍTULO 6. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LA ESTRUCTURA SiN<sub>x</sub>:H/Si.**

6.1. Introducción.	175
6.2. Fabricación de estructuras metal-nitruro-silicio (M-N-S).	175
6.3. Medidas de capacidad frente a polarización (C-V).	178
6.3.1. Procedimiento de medida.	178
6.3.2. Circuito equivalente de las estructuras metal-dieléctrico-semiconductor.	181
6.3.3. El método de alta y baja frecuencia.	183
6.4. Medidas de tensión superficial fotoinducida (SPV).	187
6.4.1. Fundamento del método.	187
6.4.2. Procedimiento de medida.	189
6.5. Medidas de intensidad de corriente en acumulación (I-V).	192
6.5.1. Modelos de conducción dc en aislantes.	192
6.5.2. Procedimiento de medida.	195

## **CAPÍTULO 7. ESTUDIO DE LOS EFECTOS TÉRMICOS PRODUCIDOS EN LAS CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DE LAS ESTRUCTURAS SiN<sub>x</sub>:H/Si.**

7.1. Introducción.	201
7.2. Estudio de la intercara SiN <sub>x</sub> :H/Si mediante medidas C-V.	202
7.3. Estudio de la intercara SiN <sub>x</sub> :H/Si mediante medidas SPV.	210
7.3.1. Muestras de bajo espesor.	211
7.3.2. Muestras de elevado espesor.	216
7.4. Conducción eléctrica en el SiN <sub>x</sub> :H. Resistividad y campo de ruptura.	221
7.5. Discusión.	226
7.5.1. Estructuras con SiN <sub>x</sub> :H de composición rica en nitrógeno (R=7.5, x=1.55).	227

7.5.2. $\text{SiN}_x\text{:H}$ de composición casi-estequiométrica ( $R=1.6$ , $x=1.43$ ).	232
7.5.3. $\text{SiN}_x\text{:H}$ de composición rica en silicio ( $R=1$ , $x=0.97$ ).	235
7.6. Conclusiones.	237
<b>CONCLUSIONES FINALES.</b>	<b>243</b>



# *CAPÍTULO 1*

## *INTRODUCCIÓN*



## 1.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se resumen algunas consideraciones iniciales sobre los temas que se van a desarrollar a lo largo del trabajo. En concreto, se introduce el material dieléctrico que es objeto de este estudio: el nitruro de silicio hidrogenado ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ), sus aplicaciones en microelectrónica y las razones que hacen interesante analizar su estabilidad térmica. Se describen las técnicas de formación de láminas delgadas de este material por métodos de deposición química en fase de vapor activada por plasma (PECVD), especialmente las dos que han producido los mejores resultados hasta la fecha: la técnica de plasma remoto (r-PECVD) y la de resonancia ciclotrónica de electrones (ECR-CVD). Se analizan con cierto detalle los fundamentos físicos en que se basa esta última, por ser la que ha sido utilizada para este trabajo, y se comparan sus semejanzas y diferencias con la de plasma remoto. Por último se presentan algunos aspectos generales sobre la técnica de tratamiento o procesado térmico rápido (RTA), ya que la estabilidad térmica del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  va a ser estudiada sometiendo a las láminas a este tipo de proceso con posterioridad al crecimiento.

En el capítulo 2º se expondrán los detalles experimentales del proceso de formación de las láminas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  y de las técnicas de medida empleadas para caracterizar sus propiedades. En los capítulos 3º, 4º y 5º se incluyen los resultados obtenidos clasificados de la siguiente forma: en el capítulo 3º los resultados relativos a su composición, en el 4º los concernientes a su microestructura (estructura de enlaces y de defectos), y en el capítulo 5º sus propiedades de absorción óptica. Por último, los capítulos 6º y 7º tratan sobre las características eléctricas de estructuras metal-nitruro-silicio (M-N-S): en el capítulo 6º se exponen los métodos experimentales utilizados para realizar y caracterizar estos dispositivos y en el 7º los resultados a los que se ha llegado. Tras ello, un resumen final de conclusiones cierra el contenido de la tesis.

## 1.2. EL NITRURO DE SILICIO AMORFO HIDROGENADO ( $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ ): MICROESTRUCTURA Y APLICACIONES EN MICROELECTRÓNICA.

El nitruro de silicio en estado amorfo y con un contenido de hidrógeno relativamente alto (entre el 10 % y el 30 %) es un material de importancia, tanto desde un punto de vista fundamental como tecnológico. Se han publicado una gran cantidad de artículos acerca de sus propiedades ópticas,<sup>1, 2</sup> configuración de enlaces,<sup>3, 4</sup> estructura electrónica,<sup>5, 6</sup> y acerca de sus aplicaciones como componente activo en transistores de lámina delgada (TFTs),<sup>7, 8</sup> células solares de capa de inversión,<sup>9, 10</sup> y como dieléctrico de puerta en transistores de efecto campo

metal-aislante-semiconductor (MISFETs)<sup>11, 12</sup> y en dispositivos de memoria metal-nitruro-óxido-silicio (MNOS).<sup>13, 14</sup>

Las aleaciones basadas en silicio amorfo y depositadas mediante procesos activados por plasma contienen en su red molecular una alta cantidad de hidrógeno, así como también significativas cantidades de hidrógeno no enlazado, tanto en forma atómica como molecular.<sup>15, 16</sup> Según la aplicación que se pretenda dar a este material la presencia del hidrógeno puede ser beneficiosa o no. En el caso de los TFTs la presencia del hidrógeno en el SiN<sub>x</sub>:H es beneficiosa porque hace posible que la composición de la aleación tenga aproximadamente el mismo número medio de enlaces por átomo y constricciones de enlace por átomo que el SiO<sub>2</sub> en lámina delgada. Además, así la red forma un entramado continuo con aleatoriedad en las posiciones atómicas y una baja densidad de defectos, lo que explica el óptimo funcionamiento de los TFTs que se logra de esta manera.<sup>17, 18</sup> Por el contrario, respecto a la aplicación del SiN<sub>x</sub>:H como dieléctrico de puerta en transistores de efecto campo, el hidrógeno enlazado en grupos Si-H y SiN-H es en parte responsable de las peores características eléctricas e inestabilidades que aparecen en las láminas depositadas mediante procesos de plasma a temperaturas intermedias (desde temperatura ambiente hasta 300 °C), en comparación con nitruros producidos por procesos térmicos a temperaturas mucho mayores.<sup>19</sup> La reducción del contenido de hidrógeno enlazado es importante para conseguir mejorar las propiedades eléctricas del SiN<sub>x</sub>:H si se ha de usar en dispositivos de efecto campo, puesto que los átomos de hidrógeno, y en particular los grupos N-H, pueden servir como centros precursores para la generación de defectos, bien sea durante el procesado del dispositivo con posterioridad al depósito del aislante o bien durante su funcionamiento a través del *estrés* inducido por voltajes o corrientes.<sup>20</sup> Aunque los átomos de hidrógeno pueden pasivar enlaces no saturados de silicio y consecuentemente producir una disminución en el número de estados de defectos en el interior del material o en su intercara con el substrato, también pueden participar en enlaces electrostáticos por puente de hidrógeno que forman parte de un sitio precursor para reacciones de captura de carga que pueden conducir a la generación de defectos. Grupos próximos de Si-H y SiN-H unidos a través de la interacción por puente de hidrógeno fácilmente atrapan huecos generados térmicamente o por absorción óptica y de esta forma producen pares de defectos metaestables.<sup>21</sup>

La tabla siguiente incluye algunas propiedades fundamentales del SiN<sub>x</sub>:H depositado por plasma (PECVD) y por deposición química en fase de vapor activada térmicamente (CVD térmico), y algunos datos indicativos de los rangos en que los valores de estos parámetros pueden variar según la composición y las condiciones de depósito del material.<sup>22-24</sup>

Tabla 1.2.1. Comparación de las propiedades del nitruro de silicio depositado por plasma con las propiedades del nitruro de silicio térmico.		
Parámetro	PECVD	CVD térmico a 900 °C
Composición Estructura Hidrógeno ( $C_H$ )	SiN <sub>x</sub> H o SiN <sub>x</sub> H <sub>y</sub> amorfo 10–30 %	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> amorfo No contiene
Densidad: $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.95 para $x=0.75$ y $C_H=36.3$ % 3.38 para $x=1.22$ y $C_H=15.4$ % 4.32 para $x=0.86$ y $C_H=11.1$ % Valores usuales de 2.1 a 3.1	3.1
Tensión ( <i>estrés</i> ) sobre Si a 23 °C: $\sigma$ (dinas/cm <sup>2</sup> )	De 10 <sup>10</sup> dinas/cm <sup>2</sup> de compresión a 10 <sup>10</sup> dinas/cm <sup>2</sup> de tensión.	(1.2–1.8)×10 <sup>10</sup> tensión
Índice de refracción $n$	Entre 1.8 y 2.1	2.05
Gap óptico: $E_g$ (eV)	Entre 3.7 y 6.4 Valores usuales entre 4 y 5	5
Color por transmisión	Dependiendo del <i>gap</i> , usualmente amarillo	Ninguno
<i>Etch rate</i> $E_R$ (Å/min) en las disoluciones siguientes: 49 % HF 23 °C BHF <sup>(a)</sup> 20–25 °C 85 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 155 °C 85 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 180 °C	1500–3000 200–300 100–200 600–1000	80 5–15 15 120
<i>Etch rate</i> $E_R$ (Å/min) en plasma 70 % F <sub>4</sub> / 30 % O <sub>2</sub> , 150 W, 100 °C	500	200
Resistividad: $\rho$ (Ωcm)	Usualmente entre 10 <sup>14</sup> y 10 <sup>16</sup> (valores menores en caso de exceso de silicio)	10 <sup>15</sup> –10 <sup>17</sup>
Resistividad superficial (ohmios/cuadrado)	1×10 <sup>13</sup>	>10 <sup>13</sup>
Campo de ruptura: $E_B$ (MV/cm)	Usualmente entre 5 y 10 MV/cm (valores menores en caso de exceso de silicio)	10
Constante dieléctrica a 1 MHz	Entre 4 y 13 Valores usuales entre 6 y 8	7.5
Permeabilidad a H <sub>2</sub> O	baja–ninguna	cero
Penetración de Na <sup>+</sup>	<100 Å	<100 Å
Retención de Na <sup>+</sup> en los primeros 100 Å	>99 %	>99 %
Estabilidad térmica	Variable, >400 °C	Excelente
Expansión térmica	(4–7)×10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>	4×10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>
Absorción en el IR Máximo Si-N Si-H N-H	Según composición, ~850 cm <sup>-1</sup> ~2180 cm <sup>-1</sup> ~3320 cm <sup>-1</sup>	870 cm <sup>-1</sup> Ninguna Ninguna
Planarización de relieves	Irregular ( <i>conformal</i> )	Buena

<sup>(a)</sup> Disolución HF *buffered*: 34.6 % NH<sub>4</sub>F, 6.8 % HF, 58.6 % H<sub>2</sub>O

En el momento presente la investigación en el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  camina en la dirección de su posible aplicación a estructuras de puerta de transistores de efecto campo en silicio, y también en semiconductores compuestos. Por una parte, su mayor constante dieléctrica, comparada con la del óxido de silicio, resulta en una mayor capacidad del aislante, lo que a su vez significa una mayor transconductancia del transistor y un voltaje de inversión del canal más pequeño, para una concentración dada de carga eléctrica producida por defectos. Aunque el  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , depositado sobre Si con técnicas de plasma, tiene una mayor densidad de estados de defectos que el  $\text{SiO}_2$  en la intercara con el sustrato, diversos métodos han sido explorados para eludir esta dificultad, tales como estructuras óxido-nitruro-óxido (O-N-O)<sup>25-27</sup> u óxido-nitruro (O-N),<sup>12, 28</sup> y también nitrificación de interfases de óxido de silicio.<sup>29, 30</sup>

Por otro lado, en el caso de los semiconductores III-V, el nitruro de silicio parece ser preferible tanto a los óxidos nativos como al óxido de silicio depositado por métodos activados por plasma, porque el oxígeno es muy reactivo con la superficie de estos semiconductores, causando una alta densidad de estados de captura de carga en la intercara, y como consecuencia la fijación del nivel de Fermi. El uso de nitruro de silicio crecido por procesos de deposición química en fase de vapor (CVD), en lugar del óxido de silicio, elimina completamente la presencia del oxígeno.

Para su aplicación como aislante de puerta en transistores de efecto campo, los materiales basados en aleaciones de nitruros generalmente requieren un tratamiento térmico posterior al depósito, para reducir así la concentración de hidrógeno y activar la formación de enlaces Si-N.<sup>17</sup> La temperatura óptima de este tratamiento depende del semiconductor que se use como sustrato y de las características del nitruro. Así por ejemplo, los estudios publicados<sup>31</sup> en los que se utiliza arseniuro de galio como sustrato y una capa de transición pseudomórfica de silicio amorfo entre el GaAs y el  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , dan como resultado una temperatura óptima de RTA que está en el rango de 450 °C a 500 °C, con una duración del proceso de 30 s, mientras que en el caso de los capacitores O-N-O y O-N sobre silicio, se sabe que temperaturas de hasta 900 °C durante 30 s producen una mejora de las propiedades eléctricas.<sup>12, 25-28, 32</sup> Por el contrario, para la aplicación del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  como dieléctrico de puerta en TFTs, los RTAs no son beneficiosos, ya que en este caso se ha comprobado<sup>17</sup> que la mejor configuración de enlaces es aquella que más se parece a la del óxido de silicio, y para que esta semejanza ocurra es necesario que haya una cantidad significativa de hidrógeno en la red que permita que se relajen las constricciones impuestas por los enlaces de silicio y nitrógeno.

### **1.3. TÉCNICAS DE FORMACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS POR DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE DE VAPOR ACTIVADA POR PLASMA (PECVD). LA TÉCNICA DE PLASMA REMOTO.**

#### *1.3.1. Consideraciones generales.*

La técnica de deposición química en fase de vapor (CVD) se ha convertido en uno de los métodos más importantes para la fabricación de láminas delgadas en la industria microelectrónica. El uso de procesos activados por plasma (PECVD) ha extendido la aplicación de la técnica CVD al rango de bajas temperaturas de depósito y por tanto ha abierto el camino de nuevas aplicaciones con la formación de novedosas estructuras para dispositivos semiconductores. De hecho, gran parte del continuo estímulo para la investigación en el área de procesos PECVD de láminas delgadas de dieléctricos o semiconductores, proviene del interés generalizado por la fabricación a baja temperatura de materiales para la microelectrónica. El término “baja temperatura” hace referencia a temperaturas por debajo de 500 °C, y en el caso de ciertas aplicaciones, a temperaturas aún más bajas, en el rango 150–200 °C. En esta sección nos referiremos de manera especial a una clase particular de procesos PECVD en los cuales el sustrato está fuera de la región de generación del plasma y no todos los gases del proceso son sometidos a la excitación directa del plasma. Este proceso se conoce como CVD activado por plasma remoto (r-PECVD) y fue desarrollado por el Prof. G. Lucovsky y su grupo en la Universidad del Estado de Carolina del Norte.<sup>33, 34</sup> La figura 1.3.1 muestra un diagrama esquemático de uno de los reactores utilizados por este grupo. La razón por la que dedicamos un apartado a este método es porque el sistema de crecimiento de SiN<sub>x</sub>:H empleado en esta tesis: CVD activado por plasma de resonancia ciclotrónica de electrones (ECR-PECVD, o simplemente ECR-CVD), y que se describe en el siguiente apartado, comparte muchas características del sistema de plasma remoto, y durante el transcurso de este estudio ha sido de interés comparar los resultados con los publicados por el grupo de Carolina del Norte, para entender cómo la diferente cantidad de hidrógeno que se incorpora a la lámina en cada uno de los dos métodos condiciona de una manera fundamental sus propiedades, y en especial su respuesta a los tratamientos térmicos rápidos.

En un sistema convencional de plasma directo todos los gases del proceso, tanto los reactivos como los usados como diluyentes, están sometidos a la excitación directa del plasma, y el sustrato sobre el que se deposita la lámina está situado en la misma región de excitación del plasma. La mezcla de varios gases en la región del plasma contribuye a la generación de un número significativo de especies precursoras del depósito, lo que unido a la inmersión del sustrato en el plasma hace posible muchos caminos de reacción paralelos, algunos de los cuales

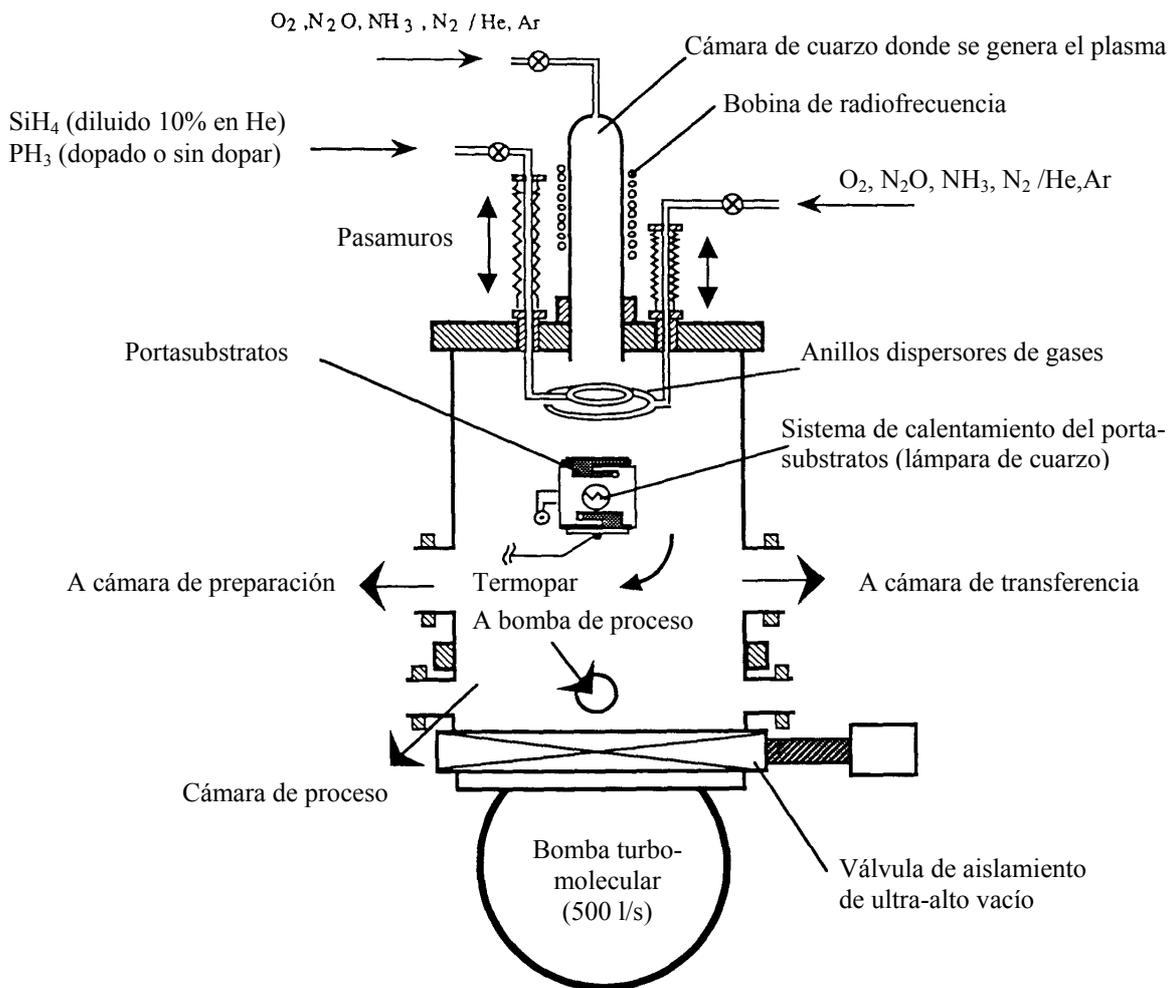


Figura 1.3.1. Esquema de un reactor de plasma remoto desarrollado por el grupo de la universidad de Carolina del Norte.<sup>33</sup> El portasubstratos se encuentra a unos 10 cm del puerto de entrada, y los anillos dispersores se encuentran a mitad de camino entre el puerto de entrada y el sustrato. El diámetro interior del tubo de cuarzo donde se encuentra la región de excitación del plasma es de 2.5 cm, y el de la cámara de acero inoxidable donde se produce la deposición es de 15 cm. Esto constituye un compromiso entre la necesidad de establecer una elevada velocidad de flujo de los gases para las especies excitadas por el plasma, y la necesidad de no desactivar todas las especies excitadas mediante colisiones con las paredes antes de llegar al sustrato.

pueden conducir a la formación de enlaces de grupos que sean indeseables para la lámina que se está creciendo. El número de posibles reacciones existentes en el crecimiento de láminas con r-PECVD es mucho más restringido y por tanto el proceso puede estudiarse y controlarse mejor que en el caso de plasma directo.

Las ventajas del proceso de plasma remoto se ponen de manifiesto de manera especial en el depósito de dieléctricos basados en silicio (concretamente nitruro de silicio y dióxido de silicio) sobre superficies de semiconductores compuestos. Se sabe desde hace tiempo que las láminas dieléctricas depositadas a baja temperatura sobre semiconductores compuestos usando reactores de plasma directo no tienen las propiedades y calidad necesarias para su aplicación en dispositivos. El objetivo que se persigue al intentar fabricar estas láminas sobre semiconductores

III-V (GaAs, InP, InSb,...) es aprovechar las mejores propiedades de transporte electrónico de estos frente al silicio. Con esta finalidad es fundamental un proceso de baja temperatura, debido a la descomposición térmica que experimenta la superficie de los semiconductores compuestos a través de la evaporación preferencial de uno de los constituyentes atómicos. A diferencia del óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) nativo crecido térmicamente, los productos de la oxidación de la mayoría de los semiconductores compuestos no son un óxido homogéneo de una sola fase. En muchos casos (como el del GaAs) el resultado de la oxidación puede ser un óxido de uno de los constituyentes atómicos (el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en el caso del GaAs) y la forma elemental del segundo. Incluso cuando hay un óxido en una sola fase, o una mezcla relativamente homogénea de dos óxidos elementales, estos materiales no tienen la suficiente calidad electrónica para realizar las funciones que desempeña el óxido de silicio térmico. Entre éstas se encuentra la de dieléctrico para transistores de efecto campo de puerta aislada (IGFETs), capa de pasivación superficial para transistores de unión y efecto campo, y capas de protección para recocidos térmicos de alta temperatura (activación de dopantes después de implantación iónica). En consecuencia, el uso de semiconductores compuestos en microelectrónica requiere el depósito por técnicas de CVD de los dieléctricos en lámina delgada que vayan a hacer la función que desempeña el  $\text{SiO}_2$  en el silicio.

Sin embargo hay varios factores que al combinarse son responsables de las malas propiedades eléctricas de la intercara entre semiconductores compuestos y dieléctricos en lámina delgada: por un lado la preparación de la superficie con anterioridad al depósito puede alterar la estequiometría de ésta y dejar impurezas o residuos químicos tales como carbono u oxígeno; además las propiedades eléctricas de la lámina depositada pueden no ser lo suficientemente buenas, por ejemplo si tiene una excesiva conductividad en oscuridad o una alta densidad de estados de defectos que contribuyen a la captura de carga; y por último pueden tener lugar reacciones químicas parásitas en la superficie del semiconductor durante el proceso de depósito que conduzcan a la formación de capas superficiales de óxidos nativos o productos de oxidación, que degradan la calidad de la intercara y por tanto el funcionamiento del dispositivo.

Hoy día se han logrado avances muy significativos en la calidad de los dieléctricos e interfases formados tanto con el sistema de plasma remoto como con el de resonancia ciclotrónica de electrones, de modo que ya no se persigue sólo su aplicación a semiconductores compuestos, sino que se han convertido también en un tema de actualidad en la tecnología de silicio con el desarrollo de procesos integrados de baja temperatura. Este enfoque hacia la tecnología de proceso de materiales electrónicos a baja temperatura está motivado por constricciones impuestas en la carga térmica disponible y el requerimiento de mantener la

estabilidad dimensional de las regiones dopadas en el régimen submicrométrico. Aún más recientemente ha aparecido un nuevo motivo de interés por el depósito de dieléctricos en la tecnología del silicio, al llegar la disminución de las dimensiones de los dispositivos integrados a un punto en el que se hacen necesarios óxidos ultradelgados para mantener la conductancia del canal. En estos casos el óxido de silicio no es capaz de seguir desempeñando su función, debido a que el espesor se hace demasiado pequeño y aparecen fenómenos de migración de iones a través de él. Para solucionar este problema se hace necesario incorporar aislantes de mayor constante dieléctrica, tales como el nitruro de silicio, que permitan aumentar el espesor sin reducir la capacidad de la estructura. En este contexto tanto el sistema de plasma remoto como el de ECR han dado prometedores resultados.

### *1.3.2. El sistema de plasma remoto.*

En un sistema de CVD por plasma, independientemente de si es directo o remoto, hay dos posibilidades de activar la generación del plasma: mediante excitación de radiofrecuencia (*rf*) o mediante microondas. Hay dos diferencias importantes entre las descargas de plasma de microondas y las de *rf*: una es la distribución en energía de los electrones generados en el plasma, y otra sus densidades relativas. Estas diferencias entre descargas de microondas y de radiofrecuencia pueden resultar en importantes diferencias en la naturaleza y número de las especies generadas por el plasma. Por otra parte, la cuestión de dónde se forman las especies activas en relación a la región de descarga del plasma y a la superficie de depósito, y cuáles de los reactivos y diluyentes están sujetos a la excitación directa del plasma, es la que define las importantes diferencias entre procesos directos y remotos. Las láminas de óxido y nitruro de silicio producidas por PECVD directo a bajas temperaturas de sustrato (<500 °C), generalmente tienen una composición que difiere significativamente de su composición estequiométrica, y a menudo contienen elevadas cantidades de hidrógeno enlazado (de 5 a 10 % en los óxidos y 30 % en los nitruros). Las láminas delgadas depositadas por plasma remoto pueden ser cualitativamente distintas respecto a las depositadas por plasma directo en lo que respecta a la concentración de hidrógeno enlazado, que es siempre significativamente inferior para una temperatura dada de depósito, y al control del cociente Si/O y Si/N para lograr la estequiometría del compuesto que resulte en unas mejores propiedades eléctricas.

Puede ser objeto de controversia si el sistema de ECR-CVD cabe ser considerado dentro del grupo de los de plasma remoto. En apariencia la configuración de ECR es muy similar a la del sistema remoto, salvo que usa potencia de microondas en lugar de radiofrecuencia para excitar el plasma. En el proceso de ECR el plasma es confinado magnéticamente y el depósito

### *1.3. Técnicas de formación de láminas delgadas por deposición química en fase de vapor activada por plasma.*

ocurre fuera de la región de la descarga. Para que los electrones puedan describir órbitas ciclotrónicas en la condición de resonancia, el camino libre medio entre colisiones debe ser largo, usualmente más de 10 cm. Esto requiere una presión de proceso en el rango de  $10^{-4}$  Torr. En esta región de presiones, el movimiento de las especies en fase gaseosa es esencialmente balístico, y los reactivos y diluyentes inyectados fuera de la región de la descarga pueden ser transportados hacia ella y sometidos a la excitación directa del plasma. En este sentido es en el que es posible discutir que el plasma de ECR no sea totalmente remoto, pues puede no haber un control selectivo de la excitación por el plasma de los gases del proceso.

El diseño de una cámara para un sistema de plasma remoto debe proporcionar una región, generalmente un tubo de cuarzo o alúmina, en la que los gases del proceso puedan ser activados en una descarga de plasma por una fuente de *rf* o microondas. Uno o más anillos dispersores de gas o puntos de inyección deben estar situados corriente abajo del plasma, a través de los cuales los restantes gases del proceso puedan ser introducidos en la región de depósito de la cámara. Y por último es necesario un portasubstratos calentable para el depósito de la lámina delgada, y que esté fuera de la zona de generación del plasma. Todos estos elementos se han mostrado de forma esquemática en la figura 1.3.1.

Para que el sistema verifique la condición de que sólo los gases introducidos en la región del plasma son excitados por éste, es necesario poder controlar independientemente la presión de la región de depósito y los flujos de los gases del proceso, teniendo en cuenta que haya una adecuada mezcla de todos los gases antes de su llegada a la superficie del substrato para asegurar la uniformidad del depósito, y de tal forma que los gases introducidos corriente abajo del plasma a través de los anillos o puntos de inyección no puedan difundirse hacia la región del plasma y ser sometidos a la activación de éste. Estas condiciones sobre el mezclado de los gases del proceso y la minimización del retroceso del flujo de gases inyectados corriente abajo, requieren imponer las siguientes constricciones sobre las variables del proceso y el diseño de la cámara: un flujo total de gas a través del tubo de generación del plasma de al menos 100–200 sccm; un flujo de 10–20 sccm de gas a través de los anillos o puntos de inyección situados corriente abajo; una presión de proceso entre 50 y 500 mTorr; anillos dispersores o puntos de inyección situados 5–10 cm debajo del punto en el que el tubo de generación del plasma entra en la cámara de depósito; y un portasubstratos situado 5–10 cm debajo de estos. La localización exacta de los puntos de inyección de gas y el portasubstratos dependerá de los flujos de gases y la presión del proceso. En general se procura que el sistema tenga la suficiente flexibilidad en su diseño de modo que la introducción de las especies excitadas por el plasma optimice las reacciones de

depósito deseadas y se consiga la mejor uniformidad posible en el espesor e integridad química de la lámina depositada.

Para el depósito de materiales basados en silicio generalmente se suele usar excitación de *rf* a 13.6 MHz y niveles de potencia entre unos 15 y 50 W. El acoplamiento entre el campo electromagnético y el plasma se realiza mediante una bobina de radiofrecuencia enrollada en torno al tubo donde se genera la descarga. Este acoplamiento no es simplemente inductivo, sino que, durante el funcionamiento, el plasma se comporta como si la bobina de *rf* fuera un cátodo y la cámara del sistema una tierra, indicando la existencia de una componente capacitiva en el proceso de acoplamiento *rf*. Esto puede demostrarse situando un electrodo de tierra y diversas rejillas de polarización entre las regiones de generación y deposición, para determinar hasta qué punto el plasma tiende a ser arrastrado hacia (o excluido de) la zona de depósito.

#### 1.4. EL PLASMA DE RESONANCIA CICLOTRÓNICA DE ELECTRONES (ECR).

La descarga de resonancia ciclotrónica de electrones (ECR) ha constituido un importante desarrollo en los procesos de plasma activados por microondas. Esta tecnología es originaria de los plasmas de fusión<sup>35</sup> y de propulsión espacial.<sup>36</sup> Los plasmas de microondas en general se generan con fuentes de potencia que operan a una frecuencia de 2.45 GHz. Esta frecuencia es comúnmente usada para aplicaciones industriales y domésticas. Los plasmas de ECR tienen la capacidad de funcionar a menores presiones que los plasmas de *rf* y crear densidades de plasma más altas, con un grado de ionización que puede superar el 10 % en algunos casos. La figura 1.4.1 muestra un esquema de los procesos básicos que ocurren en un sistema de ECR, y cuyos fundamentos físicos vamos a describir en esta sección.

La relación entre la potencia absorbida por un electrón de un plasma y la frecuencia del campo eléctrico viene dada por:<sup>22</sup>

$$\bar{P} = \frac{e^2 E_0^2}{2m_e} \cdot \frac{\nu}{\nu^2 + \omega^2}, \quad (1.4.1.)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia de colisiones elásticas de un electrón con los átomos y moléculas del gas,  $E_0$  es la amplitud del campo eléctrico,  $m_e$  y  $e$  son la masa y la carga del electrón respectivamente y  $\omega$  es la frecuencia angular del campo eléctrico. La dependencia de  $\bar{P}$  con  $E_0^2$  indica que la potencia absorbida es independiente del signo del campo eléctrico y el electrón adquiere energía tanto cuando se mueve a favor del campo como en contra. Para tener en cuenta este comportamiento se define la intensidad efectiva del campo eléctrico como:

1.4. El plasma de resonancia ciclotrónica de electrones (ECR).

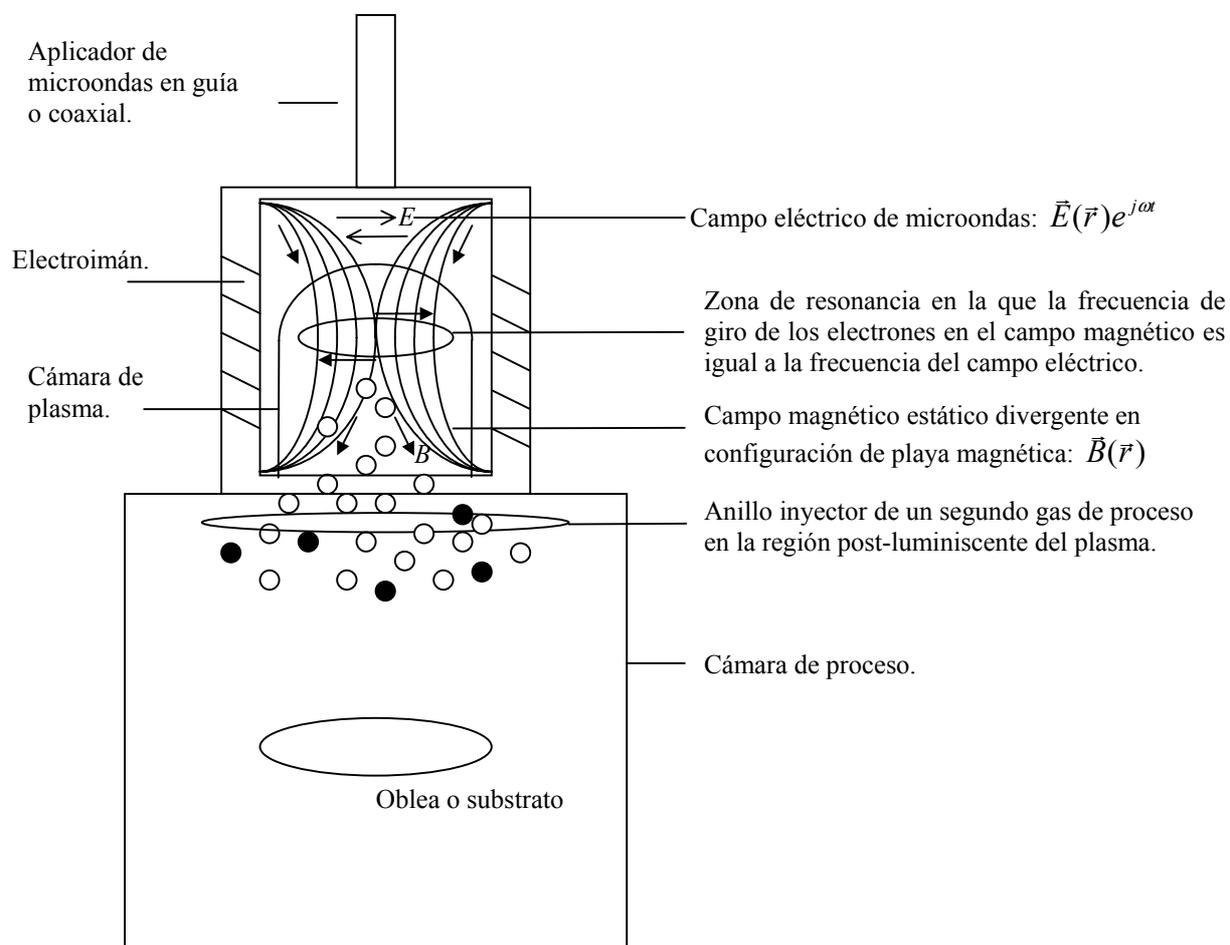
$$E_{eff} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \left( \frac{v^2}{v^2 + \omega^2} \right)^{1/2} \quad (1.4.2.)$$

La potencia media  $\bar{P}_v$  transferida desde el campo eléctrico externo, por unidad de volumen de gas, será igual a la potencia media absorbida por cada electrón multiplicada por la densidad de electrones:

$$\bar{P}_v = \frac{n_e e^2 E_0^2}{2m_e} \cdot \frac{v}{v^2 + \omega^2} \quad (1.4.3.)$$

De acuerdo con la ecuación 1.4.1 la potencia absorbida por el plasma tiende a cero tanto para condiciones de escasas colisiones ( $v \ll \omega$ ) como de colisiones frecuentes ( $v \gg \omega$ ). Por tanto se requieren valores muy altos del campo eléctrico  $E_0$  para mantener descargas de microondas a

Figura 1.4.1. Esquema de los procesos físicos que tienen lugar en un reactor de ECR simplificado. El gas que genera la descarga (representado por bolas blancas) es introducido en la cámara del plasma y experimenta una difusión ambipolar arrastrado por los electrones (no dibujados) en la dirección de divergencia de las líneas de flujo magnético. En la región de post-luminiscencia del plasma (*afterglow*) las diversas especies de éste continúan en un estado de excitación que les permite reaccionar con las moléculas de un segundo gas de proceso (bolas negras), de modo que cuando lleguen al sustrato se produzca una reacción química de depósito a partir de la fase de vapor.



presiones de menos de 1 Pa (7.5 mTorr), para las cuales  $\nu$  es aproximadamente  $10^8 \text{ s}^{-1}$ .

Consideremos en primer lugar el caso general de una descarga activada por microondas, y a continuación estudiaremos el caso particular del ECR. La absorción de potencia en una descarga activada por un campo electromagnético puede realizarse por medio de colisiones o en ausencia de éstas. La absorción por colisiones de potencia de alta frecuencia en un plasma es debida a los choques de electrones con iones (con una frecuencia característica  $\nu_{ei}$ ) y con partículas neutras (con otra frecuencia  $\nu_{en}$ ). En plasmas con una presión por encima de  $10^3 \text{ Pa}$  (7.5 Torr), el grado de ionización es usualmente bajo ( $<10^{-4}$ ), la densidad de especies neutras es mucho más alta que la de iones, y predominan las colisiones electrón-partícula neutra. A presiones inferiores a 1 Pa (7.5 mTorr), el grado de ionización puede alcanzar valores mayores de  $10^{-2}$  y las colisiones electrón-ión son más abundantes. A presiones intermedias tanto  $\nu_{ei}$  como  $\nu_{en}$  determinan la absorción de potencia. Para presiones incluso más bajas, cuando la frecuencia de las colisiones disminuye y  $\nu/\omega \ll 1$ , la absorción sin colisiones llega a ser dominante en el plasma. La tabla 1.4.1 muestra una comparación de las características que determinan cómo se produce la absorción de potencia para diversos tipos de plasmas.

Tabla 1.4.1. Rango de parámetros para diversos tipos de plasmas de baja presión utilizados en procesos de microelectrónica.<sup>22</sup>

Tipo de plasma	Presión (Torr)	Densidad de iones ( $\text{cm}^{-3}$ )	Grado de ionización
Depósito/comido ( <i>etching</i> )	$<10$	$<10^{10}$	$10^{-6}$
Ataque por iones reactivos ( <i>reactive ion etching</i> )	$10^{-2}-10^{-1}$	$10^{10}$	$10^{-6}-10^{-4}$
Pulverización con magnetrón ( <i>magnetron sputtering</i> )	$10^{-3}$	$10^{11}$	$10^{-4}-10^{-2}$
Resonancia ciclotrónica de electrones (ECR)	$<10^{-4}-10^{-2}$	$10^{12}$	$<10^{-1}$

En una situación sin colisiones un electrón oscilaría arrastrado por el campo eléctrico y alcanzaría una velocidad máxima  $\dot{x}$ , amplitud  $x$  y energía  $W$  dadas por:<sup>37</sup>

$$\dot{x} = \frac{eE_0}{m_e \omega} \quad (1.4.4.)$$

1.4. El plasma de resonancia ciclotrónica de electrones (ECR).

$$x = \frac{eE_0}{m_e \omega^2} \quad (1.4.5.)$$

$$W = \frac{m_e x^2}{2}. \quad (1.4.6.)$$

En un plasma de microondas la intensidad del campo eléctrico es aproximadamente  $E_0 \approx 30$  V/cm. Por tanto, según las ecuaciones 1.4.4–1.4.5, en una situación sin colisiones la amplitud máxima del movimiento de un electrón a frecuencias de microondas es  $x < 10^{-3}$  cm, y la correspondiente energía máxima adquirida por un electrón durante un ciclo es de unos 0.03 eV. Esta energía es demasiado pequeña para mantener un plasma (en comparación, por ejemplo, la energía de ionización del argón es de 15.7 eV). Por tanto, las descargas de microondas son más difíciles de mantener a presiones bajas ( $< 1$  Torr) que las descargas de corriente continua (*dc*) o las de radiofrecuencia (*rf*).

En una situación con colisiones, para un campo eléctrico y una densidad de potencia dadas, la ecuación 1.4.3 tiene un máximo cuando  $\nu = \omega$ . La absorción de potencia de microondas es por tanto una función de la frecuencia de colisión de los electrones con las demás especies y depende de la presión de la descarga. Para una frecuencia de 2.45 GHz la absorción de microondas en una descarga de helio ocurre a 5–10 Torr.<sup>38</sup> Para otros gases la presión óptima de la descarga de microondas está en el rango de 0.5–10 Torr.

Mientras que una descarga de radiofrecuencia se puede hacer que se extienda prácticamente a todo el reactor, cuyas dimensiones son mucho más pequeñas que la longitud de onda del campo de *rf* (22 m aproximadamente para 13.56 MHz), el plasma de microondas adquiere su mayor intensidad en la región de acoplamiento, y disminuye rápidamente fuera de ella debido a que la longitud de onda es mucho más pequeña (12.24 cm a 2.45 GHz). En un plasma de microondas la magnitud del campo eléctrico puede variar dentro del reactor, que tiene dimensiones del mismo orden de magnitud que la longitud de onda. Por tanto es posible encontrar especies activas de la descarga que persisten en la región libre de la luminiscencia del plasma (*afterglow*).

La transferencia de potencia de microondas hacia el plasma se consigue mediante acopladores de microondas tales como guías, cavidades resonantes o acopladores coaxiales. A continuación centraremos el estudio en una forma particular de conseguir este acoplo, que es el plasma de resonancia ciclotrónica de electrones (ECR). En presencia de un campo magnético  $B$  aplicado a un sistema de plasma, las partículas con carga eléctrica están sujetas a un movimiento

giratorio en torno a las líneas de campo magnético con un radio  $r_L$  y una frecuencia angular  $\omega_c$ . El radio  $r_L$  se denomina radio de Larmor y viene dado por:

$$r_L = \frac{mv_{\perp}}{eB} = \frac{1}{eB} \sqrt{2 \frac{W_{\perp}}{m}}, \quad (1.4.7.)$$

donde  $m$  es la masa de la partícula,  $v_{\perp}$  es la componente de su velocidad normal a la línea de campo magnético, y  $W_{\perp}$  es la componente de la energía asociada con la componente normal de la velocidad. La frecuencia  $\omega_c$  se denomina frecuencia angular ciclotrónica y vale:

$$\omega_c = \frac{eB}{m}. \quad (1.4.8.)$$

La frecuencia ciclotrónica o frecuencia de Larmor es independiente de la velocidad de la partícula. Por tanto la frecuencia ciclotrónica de un electrón es un parámetro característico del sistema.

Para un campo magnético de 875 G, la frecuencia ciclotrónica de los electrones definida por la ecuación 1.4.8 es de 2.45 GHz, de modo que si se usan microondas de 2.45 GHz para generar el plasma, el movimiento giratorio de los electrones está en resonancia con las microondas. Esto es lo que se denomina la condición de resonancia ciclotrónica de electrones, y un plasma que se genera en presencia de un campo magnético verificando la condición de resonancia, se denomina un plasma ECR.

En la condición de ECR la componente de la velocidad del electrón normal al campo magnético aumenta de manera continua, de modo que el electrón sigue una trayectoria giratoria en espiral en torno a las líneas de campo magnético. El radio que puede alcanzar la órbita del electrón está limitado por colisiones con otras partículas o con las paredes del reactor, o por la salida del electrón de la zona ECR.

La extracción del plasma desde la cámara en que se genera hacia la muestra se realiza gracias a la divergencia de las líneas de campo magnético, cuya intensidad disminuye en dirección hacia aquella. Las partículas cargadas son aceleradas hacia campos magnéticos más bajos, por lo que los electrones tenderán a seguir las líneas de flujo magnético en la dirección en que éstas divergen y lo harán mucho más rápidamente que los iones. Esto provocará la aparición de una densidad de carga negativa y un campo eléctrico que arrastrará también a los iones hacia el sustrato. Por tanto se tendrá un proceso de difusión ambipolar que mantiene la neutralidad del plasma, y los iones serán extraídos con el mismo coeficiente de difusión que los electrones. La energía típica con que llegan los iones al sustrato es de unos 20 eV.

El campo electromagnético de las microondas que se aplican a la región de ECR está circularmente polarizado en el plano perpendicular a su dirección de propagación, de modo que

el vector de campo eléctrico rota en el mismo plano de giro de los electrones. Si el sentido de la rotación del campo es el mismo que el de giro de los electrones la polarización circular se denomina a derechas, porque el sentido de giro se correspondería en ese caso con la aplicación de la regla de la mano derecha al vector de propagación o al vector de flujo magnético. En un campo polarizado a derechas es como si los electrones estuvieran expuestos a una frecuencia efectiva ( $\omega - \omega_c$ ), por lo que la ecuación 1.4.3 se convierte en:

$$\bar{P}_v = \frac{n_e e^2 E_0^2}{2m_e} \cdot \frac{\nu}{\nu^2 + (\omega - \omega_c)^2}. \quad (1.4.9.)$$

En la condición de resonancia, cuando  $\Delta\omega = \omega - \omega_c = 0$ , los electrones son acelerados en toda su trayectoria, y de acuerdo con la ecuación 1.4.9 la potencia media absorbida es máxima. En condiciones próximas a la resonancia se produce por tanto un drástico incremento de la transferencia de potencia hacia el plasma, especialmente para frecuencias de colisión pequeñas. Por ejemplo, para una frecuencia de microondas de 2.45 GHz y una condición próxima a la resonancia correspondiente a  $\Delta\omega/\omega = 0.1$ , la máxima absorción de potencia se obtiene para un valor de la frecuencia de colisiones  $\nu$  correspondiente a una presión de 0.075 Torr. A presiones más bajas la potencia absorbida en condiciones de resonancia ( $\Delta\omega = 0$ ) se hace mucho mayor que fuera de la resonancia. Diversos estudios<sup>22</sup> han demostrado que la absorción de energía en un plasma de ECR es mayor de un 70 % incluso a presiones tan bajas como en el rango de  $10^{-4}$  Torr. Asmussen<sup>39</sup> ha demostrado que cuando la presión aumenta hay una transición de calentamiento por ECR a calentamiento por colisiones del gas de electrones. Esto significa que la técnica de acoplamiento por ECR es especialmente útil para descargas en el rango de bajas presiones, aproximadamente por debajo de 3 Torr.

Resumiendo, tenemos que el confinamiento magnético en un plasma de ECR favorece el grado de ionización, lo que permite el funcionamiento a bajas presiones. La combinación de una baja presión de operación con un elevado acoplamiento de microondas produce una mayor temperatura electrónica ( $T_e \approx 5\text{eV}$ ) en comparación con otros plasmas no magnéticos. La energía de los iones que son extraídos de la fuente está en el rango entre 10 y 25 eV, es decir, entre unas dos y cinco veces la temperatura electrónica. Si fuera necesario esta energía puede aumentarse, ya sea mediante mallas de extracción o mediante la polarización del sustrato. Grill resume en la referencia 22 las ventajas de los plasmas ECR frente los generados por *rf* o *dc* como las siguientes:

- 1.- Presiones de operación en un rango bajo y relativamente amplio.
- 2.- Elevada eficiencia de ionización.

3.- Amplio rango de energías de los iones:

- a. Energías intrínsecas de los iones por debajo de los valores que pueden inducir daño por radiación.
- b. Energías más altas se pueden obtener con ayuda de placas de extracción o polarización del sustrato.

4.- Acoplamiento sin electrodos de la potencia electromagnética al plasma (lo que resulta atractivo para su uso con gases corrosivos).

5.- Direccionalidad de los iones y haz neutro y uniforme. La direccionalidad del haz es resultado del elevado recorrido libre medio a una reducida presión de operación y puede ser útil para:

- a. Comido o ataque (*etching*) anisotrópico.
- b. Planarización de relieves (especialmente zanjas) con una elevada razón de aspecto en procesos de muy alta escala de integración (VLSI).

6.- Sustrato situado fuera de la región del plasma, lo que evita que la muestra esté expuesta directamente al bombardeo de los electrones e iones del plasma.

Como se pudo ver en la figura 1.4.1, el campo magnético estático tiene usualmente la configuración característica de espejo magnético, en la cual se demuestra<sup>40</sup> haciendo uso de la simetría axial y realizando una aproximación de lenta variación de  $\mathbf{B}$ , que una partícula cargada describe una trayectoria helicoidal de manera tal que su momento dipolar magnético  $\mathbf{m}$  es aproximadamente constante:  $\frac{d\mathbf{m}}{dt} = 0$ . El valor de  $\mathbf{m}$  viene dado a través de la corriente equivalente de la partícula en movimiento ( $I=q/\tau_c=q\omega_c/2\pi$ ) y del radio de Larmor mediante la ecuación:

$$\mathbf{m} = I\pi r_L^2 = \frac{1}{2} \frac{m_e}{q} \frac{m_e v_{\perp}^2}{B^2} \omega_c = \frac{m_e v_{\perp}^2}{2B} = \frac{W_{\perp}}{B}, \quad (1.4.10.)$$

en la que se han utilizado las expresiones del radio de Larmor y la frecuencia ciclotrónica dadas por las ecuaciones 1.4.7 y 1.4.8 respectivamente. Teniendo en cuenta la dirección y el sentido de  $\mathbf{m}$  y  $\mathbf{B}$  se puede escribir:

$$\bar{\mathbf{m}} = -\frac{W_{\perp}}{B^2} \bar{\mathbf{B}}; \quad (1.4.11.)$$

es decir, el sentido del vector  $\mathbf{m}$  es opuesto al de  $\mathbf{B}$ , por lo que es diamagnético en tanto que el movimiento de la partícula tiende a contrarrestar al campo magnético. Puesto que la fuerza magnética no realiza trabajo sobre la partícula, la energía cinética total  $W$  permanece constante y

por tanto se tiene que las derivadas de sus componentes paralela y perpendicular a la dirección axial deben de ser iguales y de signo contrario:

$$\frac{dW_{\parallel}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} m_0 v_z^2 \right) = - \frac{dW_{\perp}}{dt} = - \frac{d}{dt} (mB_z), \quad (1.4.12.)$$

donde se ha denotado con el subíndice  $z$  la dirección axial en torno a la cual es simétrico el campo magnético. Puesto que la magnitud del flujo magnético encerrado por la órbita de la partícula es:

$$\Phi = B\pi r_L^2 = 2\pi \left( \frac{m_e}{q} \right) \frac{W_{\perp}}{B} = 2\pi \left( \frac{m_e}{q} \right) m \quad (1.4.13.)$$

se deduce que, si el momento dipolar magnético es constante, la órbita de la partícula encierra siempre la misma cantidad de flujo  $\Phi$ , o lo que es lo mismo, en una representación gráfica, el mismo número de líneas de  $\mathbf{B}$ .

Se puede integrar la ecuación 1.4.12 para ponerla en la siguiente forma:

$$\frac{1}{2} m_e v_z^2 + mB_z = W_{\parallel} - \overline{\mathbf{m}} \cdot \overline{\mathbf{B}} = \text{const.} \quad (1.4.14.)$$

Así se observa que conforme la partícula se mueve hacia una región de  $B_z$  mayor su energía cinética longitudinal decrecerá, y cuando  $mB_z$  resulta ser igual a  $W_{\parallel}$  la partícula invierte su dirección y regresa a la región de campo más débil, lo cual indica una fuerza sobre la partícula opuesta a la dirección de  $B_z$  creciente. En otras palabras, la partícula habrá sido reflejada. Este hecho es la base de los espejos magnéticos, entre cuyas aplicaciones se cuentan, además del ECR, los sistemas de confinamiento de partículas ionizadas producidas en los reactores de fusión. De acuerdo con el proceso descrito en el cual  $W_{\parallel}$  decrece y  $W_{\perp}$  se incrementa a fin de mantener la energía cinética constante, la partícula avanzará describiendo una hélice de radio decreciente con cada vez más velocidad hasta alcanzar el punto de reflexión. Esta misma conclusión se desprende de 1.4.10, puesto que si  $B$  se incrementa,  $W_{\perp}$  debe también aumentarse a fin de mantener constante la razón  $m$ .

En una descarga de ECR típica, el radio de las órbitas de las trayectorias de los electrones es muy pequeño. Por ejemplo un electrón de 4 eV tendrá un radio de giro 0.05 mm en un campo de 875 G. La región de aceleración donde tiene lugar la resonancia es usualmente muy delgada, a menudo de menos de 1 mm, y se denomina superficie o capa ECR. Cuando el electrón está fuera de esta zona se le transfiere muy poca potencia de microondas, pero durante el tiempo medio que un electrón pasa dentro de la capa ECR puede experimentar muchas oscilaciones del campo eléctrico, por lo que puede ganar una cantidad considerable de energía si la presión es suficientemente baja.

El acoplamiento de energía por colisiones en el volumen de la descarga se puede ignorar, y la transferencia de la energía de la microonda ocurre en su mayor parte dentro de la zona ECR, que por ser un volumen pequeño hace que el acoplamiento de energía ocurra con una alta densidad de potencia. Esta capa ECR hace las funciones del filamento de un cátodo caliente en las descargas de corriente continua (*dc*), proporcionando los electrones de alta energía requeridos para sostener la descarga a presiones bajas.

Tras abandonar la zona ECR los electrones acelerados se mueven a través del volumen de la descarga y excitan, disocian y ionizan especies neutras e iones. Debido al proceso de aceleración ECR que tiende a favorecer la formación de electrones de alta energía, es de esperar que las descargas de ECR tengan una distribución de energías electrónicas *no maxwelliana*. La forma de la distribución dependerá de la intensidad del campo eléctrico, y de la situación, forma, espesor y volumen total, de la región ECR. Por tanto parece posible poder controlar la distribución de energía de los electrones si se tiene un conocimiento exacto de cómo estos son acelerados en la región ECR. Es importante un cuidadoso diseño de la región de aceleración de los electrones porque en la mayor parte de las aplicaciones de los procesos de plasma, los electrones con elevadas energías y las especies con múltiple carga eléctrica son en general indeseables. Por el contrario sí son deseables en las aplicaciones de los generadores ECR como fuentes de iones,<sup>41</sup> tal y como se utilizan en algunos grandes aceleradores, donde iones de una gran variedad de elementos son acelerados a muy altas energías para diversas aplicaciones tales como análisis de composición, estudios de interacción de iones con superficies de sólidos, aplicaciones médicas de terapia con haz de protones, etc...<sup>42</sup>

### 1.5. LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS RÁPIDOS (RTA).

Un tratamiento térmico rápido (RTA, *rapid thermal annealing*) de las láminas con posterioridad al depósito puede tener diversos efectos sobre el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  dependiendo principalmente del contenido de hidrógeno. Temperaturas moderadas de RTA pueden proporcionar la energía de activación necesaria para favorecer la pasivación de defectos mediante la formación de enlaces Si-H y N-H, junto con una relajación general del *estrés* intrínseco de las láminas y de las constricciones impuestas por los ángulos de enlace. Como consecuencia puede producirse una mejora del funcionamiento de los dispositivos basados en estas láminas.<sup>43</sup> Si las temperaturas de RTA son lo suficientemente altas pueden producir la difusión hacia el exterior de hidrógeno y nitrógeno. Si la efusión del hidrógeno trae consigo la formación de enlaces Si-N, sustituyendo a los enlaces Si-H y N-H perdidos, entonces puede ocurrir que el dispositivo mejore sus características.<sup>25</sup> Si por el contrario la pérdida de hidrógeno

deja defectos no pasivados o tiene lugar a través de una reacción que también produce la pérdida de átomos de nitrógeno, entonces se observa una degradación del funcionamiento.<sup>43</sup>

Además de las alteraciones en la composición y estructura de enlaces, otra forma conveniente de estudiar los efectos del RTA sobre el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  es analizar los cambios que los procesos térmicos inducen en sus propiedades de absorción óptica, particularmente en los parámetros que están relacionados con el orden o desorden de la red (parámetro de Tauc, energía de Urbach y anchura de la banda prohibida o *gap*). En la literatura científica publicada hay pocos estudios acerca de la influencia de procesos térmicos en las propiedades ópticas del  $\text{SiN}_x\text{:H}$ .<sup>44, 45</sup> Por esta razón el capítulo 5º de esta tesis se dedica por completo al análisis de los parámetros ópticos del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  depositado por ECR y sometido a tratamientos térmicos rápidos a temperaturas en el rango de 300 °C a 1050 °C durante 30 s.

La figura 1.5.1 muestra el esquema de un horno de RTA.<sup>46</sup> Este tipo de sistemas presenta numerosas ventajas frente a los hornos convencionales. Permite controlar la carga térmica del proceso al reducir de manera drástica los tiempos de calentamiento y enfriamiento, manteniendo la temperatura constante en el valor deseado durante el tiempo requerido. Posibilitan además un mejor control sobre la atmósfera en que se produce el proceso. Por estas razones este tipo de hornos ha comenzado a sustituir a los tradicionales en algunos de los procesos térmicos que se utilizan en microelectrónica, iniciando una transición del procesado por lotes hacia los procesos oblea a oblea, y esta tendencia continuará previsiblemente a medida que los requerimientos de la industria microelectrónica se hacen más estrictos.

En el procesado térmico rápido (RTP, *rapid thermal processing*) una sola oblea es calentada a presión atmosférica o a baja presión en condiciones isoterma. La cámara de proceso está hecha de cuarzo, carburo de silicio, acero inoxidable, o aluminio con ventanas de cuarzo. Los brazos de sujeción de la oblea son de cuarzo y hacen contacto con ésta en un mínimo de puntos. Un sistema de medida de la temperatura se sitúa en un lazo cerrado de control, para fijar la temperatura de la oblea. El sistema de RTP está conectado con un sistema de distribución y control de gases, y todo el conjunto se maneja desde un ordenador. La reducida masa térmica inherente a este sistema, junto con el estricto control de la atmósfera ambiente y las partículas presentes en ella, permiten una reducción de la duración de los procesos y un mejor control de ellos, como por ejemplo en la formación de uniones *p-n*, deposición de óxidos, nitruros y siliciuros ultradelgados, y realización de otras láminas y estructuras. En esencia, el RTP posibilita un ambiente controlado para procesos activados térmicamente que es cada vez más difícil de conseguir en los actuales sistemas de hornos que trabajan por lotes.

A cambio de estas ventajas, la tecnología de RTP presenta también algunos problemas, entre ellos los siguientes: dificultad en conseguir una buena uniformidad de la temperatura en la oblea y una buena reproducibilidad de los procesos, tensión o *estrés* generado por los bruscos cambios de temperatura, dificultades asociadas con la medición de la temperatura en la propia oblea (en los hornos tradicionales la temperatura que se mide es la del ambiente), y la limitación del ritmo de producción que impone el proceso oblea a oblea.

La tecnología del procesado térmico rápido fue introducida en sus comienzos para cumplir las limitaciones térmicas existentes en la fabricación de uniones ultradelgadas, con el objetivo de conseguir una activación completa de las impurezas y la eliminación de defectos con una mínima difusión de los dopantes. Tras una implantación iónica de las impurezas o dopantes para formar una unión *p-n*, la red cristalina del semiconductor queda dañada hasta el extremo de

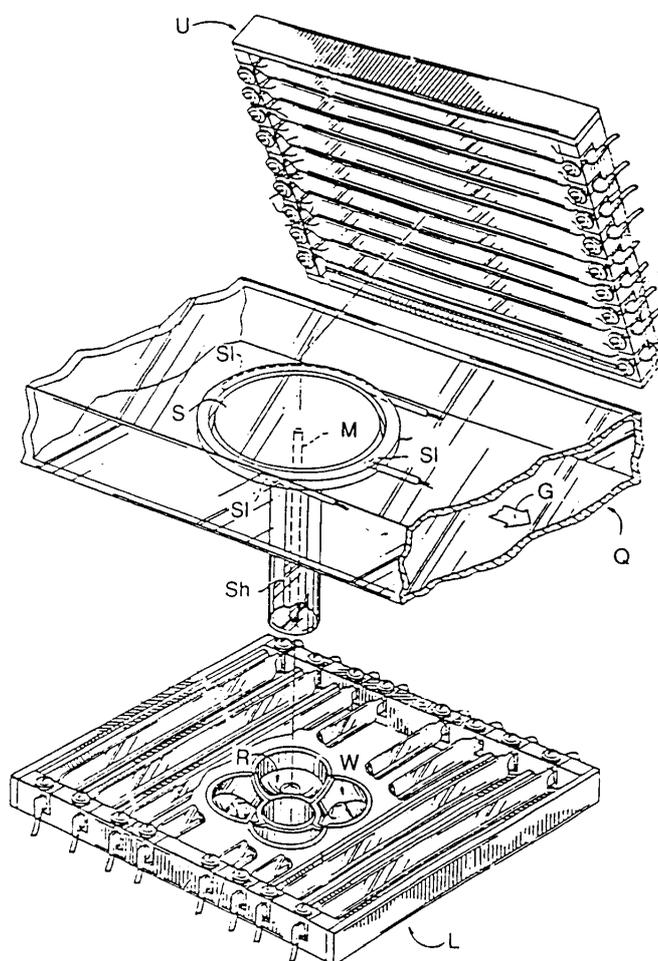


Figura 1.5.1. Esquema de los elementos de un sistema de RTP.<sup>46</sup> U = banco superior de lámparas, L = banco inferior de lámparas, Q = cámara de cuarzo, G = dirección del flujo de gas, R = reflector parabólico, W = lámpara halógena con filamento de tungsteno, S = susceptor rotatorio de grafito recubierto con SiC, Sh = eje rotatorio, M = termopar principal, Sl = termopares secundarios.

que pierde las propiedades características del cristal y queda parcialmente *amorfizada*. Las impurezas implantadas se encuentran en posiciones intersticiales de la red sin formar enlaces con ésta, por lo que no contribuyen a alterar su conductividad eléctrica mediante la adición de electrones o huecos. Por este motivo es necesario una reconstrucción de la red cristalina que además produzca la activación de los dopantes, convirtiéndolos en impurezas sustitucionales que modifiquen la distribución de portadores. Para lograrlo se necesita una activación térmica que permita a los átomos regresar a sus posiciones de equilibrio en el cristal. En los últimos años de la década de los 60 el trabajo pionero en IBM para conseguir circuitos integrados en silicio con detalles submicrométricos puso de manifiesto que los procesos térmicos en hornos convencionales, cuyos ciclos de calentamiento o enfriamiento son de minutos o incluso horas, tienen la limitación intrínseca de producir la difusión de las impurezas, siguiendo un gradiente de concentración hacia fuera de las zonas que se habían definido para ser dopadas. La solución adoptada en IBM durante los años 70 consistió en el recocido rápido por láser, usando pulsos de milisegundos a nanosegundos en atmósferas inertes. A finales de los 70 se ensayaron otras fuentes para producir el calentamiento, tales como haces de electrones y lámparas de disparo rápido. En estos casos el rango de recocido estaba en los milisegundos y el objetivo seguía siendo mantener la difusión de los dopantes controlada durante su activación en atmósfera inerte. En los años 80 se extendió la duración del proceso de recocido al rango de 1–100 s mediante la introducción de fuentes de calentamiento de amplia uniformidad, como lámparas halógenas de tungsteno y lámparas de arco de gases nobles, así como calentadores de cinta de grafito.

Según cuál sea la técnica empleada como fuente de energía, el calentamiento de la oblea puede ser de los siguientes tipos: adiabático, cuando se usan pulsos de haz de electrones o de luz láser en el rango de 1–1000 ns; flujo térmico, con pulsos de 0.1 a 10 ms de láseres de onda continua con barrido o de haces de electrones; y calentamiento isoterma, cuando la duración entra en el rango de 1–100 s usando lámparas, resistencias o haces de electrones. De los tres modos de calentamiento, sólo el isoterma da lugar a un perfil de temperatura transversal y lateral uniforme en toda la oblea, minimizando así las posibilidades de ruptura de capas y circuitos. El modo adiabático proporciona un calentamiento lateral uniforme, pero sólo en la superficie, teniendo el perfil transversal de temperatura una forma de pulso que decae rápidamente hacia el interior. La mayor duración del calentamiento, en el modo de flujo térmico, permite un perfil transversal de temperatura que decae linealmente hacia el interior de la oblea, pero por el contrario el perfil lateral está localizado de forma *gaussiana* en torno al punto donde incide el pulso láser o de electrones.

La adición de ambientes reactivos en los hornos abrió el camino a muchas otras aplicaciones de los procesos térmicos rápidos, sustituyendo o complementando a los procesos de recocido por lotes y de deposición química en fase de vapor (CVD). La tabla 1.5.1 resume esquemáticamente algunas de estas aplicaciones.<sup>46</sup> Al contrario que los procesos tradicionales que se realizan por lotes, es decir, con muchas obleas a la vez, los procesos térmicos rápidos solamente actúan sobre una oblea debido a la dificultad de controlar con precisión la temperatura en una superficie amplia. Entre los numerosos procesos que han surgido basados en la tecnología de los recocidos térmicos rápidos están la epitaxia térmica de silicio y germanio, el crecimiento de dieléctricos o el tratamiento de estos para modificar sus propiedades, la deposición de polisilicio y de otras láminas delgadas, metalizaciones, la formación de siliciuros, y el procesamiento de transistores bipolares o dispositivos MOS. Además hay que añadir su función característica de activación de dopantes y reconstrucción del daño producido por la implantación iónica.

Tabla 1.5.1. Resumen de procesos térmicos en los que la tecnología RTP puede sustituir o complementar a la tecnología actualmente en uso.		
<i>Proceso</i>	<i>Tecnología tradicional*</i>	<i>Tecnología RTP*</i>
Dieléctricos delgados	LPCVD, PECVD	RTCVD de estructuras O-N-O, RTO, RTN, ...
Siliciuros (PtSi, Pd <sub>2</sub> Si, WSi <sub>2</sub> , TaSi <sub>2</sub> , TiSi <sub>2</sub> , ...)	Horno convencional	RTA
Epitaxia	LPCVD, MBE, APCVD, LRP, MOCVD, <i>photon-assisted-CVD</i>	Epitaxia basada en RTP, especialmente Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> sobre Si
Polisilicio	LPCVD	RTCVD
Metales	LPCVD, pulverización catódica ( <i>sputtering</i> ), evaporación térmica	RTCVD
Limpieza	Química húmeda	RTC
Otras aplicaciones: recocido (RTA) de defectos (extendidos, puntuales, dislocaciones,...) asociados a la implantación iónica o a otros procesos; activación y difusión de dopantes para la formación de uniones; nuevos conceptos en transistores bipolares (estructuras autoalineadas con doble polisilicio; emisor de polisilicio dopado con arsénico; etc...) y en transistores de efecto campo (transistor MOS con electrodos elevados; dieléctricos ultradelgados; etc...); aplicaciones fuera del campo de la integración microelectrónica, como p. ej. la cristalización de <i>a</i> -Si en silicio policristalino para TFTs y células solares.		
*Significado de las siglas. LPCVD: <i>low pressure chemical vapor deposition</i> (CVD térmico a presión reducida), APCVD: <i>atmospheric pressure...</i> (CVD térmico a presión atmosférica), ONO: <i>oxide-nitride-oxide</i> , MBE: <i>molecular beam epitaxy</i> , RTCVD: <i>rapid thermal...</i> , LRP: <i>limited reaction processing</i> , MOCVD: <i>metal organic...</i> , RTC: <i>rapid thermal cleaning</i> (procesos de limpieza sin agentes químicos), RTO: <i>rapid thermal oxidation</i> , RTN: <i>rapid thermal nitridation</i> .		

En relación con la formación y procesado de dieléctricos son muchas las posibles aplicaciones que han surgido aprovechando la tendencia hacia el uso de obleas de mayor tamaño

y la previsible evolución de la tecnología hacia los procesos de una sola oblea, de donde surge la necesidad de compatibilizar el tratamiento de los dieléctricos con las otras aplicaciones basadas en RTP. Por ejemplo, se ha desarrollado la oxidación térmica rápida del silicio en ambiente de oxígeno seco o de  $N_2O$ , el crecimiento térmico rápido de nitruros y oxinitruros de silicio en  $N_2$  y  $NH_3$ , la nitrificación térmica de óxido de silicio y la reoxidación de óxidos nitrificados, y la deposición química en fase de vapor por activación térmica rápida (RTCVD) de óxidos, nitruros, oxinitruros y otros dieléctricos. Otra posibilidad es el tratamiento térmico rápido de dieléctricos después de haber sido formados por otras técnicas. En este sentido el RTA es una herramienta valiosa para llevar a cabo el recocido a alta temperatura de cargas y trampas en la intercara Si-SiO<sub>2</sub>, Si-SiN<sub>x</sub> y otras intercargas de interés en dispositivos electrónicos. Además puede proporcionar una optimización de las propiedades eléctricas del dieléctrico, tales como corrientes de pérdidas, inyección y captura de portadores, y tensión de ruptura.

Hasta la fecha se han estudiado muchos aspectos del comportamiento de los dieléctricos sometidos a procesos térmicos, tanto por la potencial mejora de sus propiedades como por el interés de conocer cómo se comportan en los diferentes pasos de fabricación que involucran elevadas temperaturas. La mayor parte de estos estudios se centraron inicialmente en el óxido de silicio por ser éste el dieléctrico más importante en la tecnología de silicio. Posteriormente se ha analizado también el comportamiento térmico del SiN<sub>x</sub>:H, especialmente por parte de los grupos de G. Lucovsky<sup>25</sup> en Carolina del Norte y H. Morkoc<sup>43</sup> en la Universidad de Illinois, encontrándose que en general los fenómenos observados son del mismo tipo que con el óxido de silicio, aunque la explicación microscópica presenta las particularidades debidas a las diferencias entre la red del nitruro y la del óxido. Esta tesis contribuye a aclarar algunos aspectos de los procesos físicos y fisico-químicos que tienen lugar en el SiN<sub>x</sub>:H cuando es sometido a tratamientos térmicos rápidos, haciendo énfasis en las características de estos procesos que se deben a las peculiaridades de la estructura del SiN<sub>x</sub>:H asociadas al método de fabricación empleado (ECR-CVD), y que hacen que algunas de sus propiedades sean distintas de otros nitruros depositados mediante otros métodos de plasma.

## REFERENCIAS.

<sup>1</sup> E. A. Davis, N. Piggins, y S. C. Bayliss, *J. Phys. C* **20**, 4415 (1987).

<sup>2</sup> A. D. Stewart y D. L. Jones, *Philos. Mag. B* **57**, 431 (1988).

<sup>3</sup> S. Hasegawa, M. Matsuda, e Y. Kurata, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 741 (1991).

<sup>4</sup> S. García, J. M. Martín, M. Fernández, I. Mártil, y G. González-Díaz, *Philos. Mag. B* **73**, 487 (1996).

<sup>5</sup> J. Robertson, *Philos. Mag. B* **63**, 47 (1991).

- 
- <sup>6</sup> W. L. Warren, J. Kanicki, F. C. Rong, y E. H. Poindexter, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 880 (1992).
- <sup>7</sup> S. S. He, M. J. Williams, D. J. Stephens, y G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids* **164-166**, 731 (1993).
- <sup>8</sup> T. P. Ma, *IEEE Trans. Electron. Devices* **45**, 680 (1998).
- <sup>9</sup> A. Beyer, G. Ebest, y R. Reich, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 508 (1996).
- <sup>10</sup> R. Hezel y R. Schörner, *J. Appl. Phys.* **52**, 3076 (1981).
- <sup>11</sup> D. G. Park, Z. Chen, A. E. Botchkarev, S. N. Mohammad, y H. Morkoc, *Philos. Mag. B* **74**, 219 (1996).
- <sup>12</sup> C. G. Parker, G. Lucovsky, y J. R. Hauser, *IEEE Electron Device Lett.* **19**, 106 (1998).
- <sup>13</sup> D. Xu y V. J. Kapoor, *J. Appl. Phys.* **70**, 1570 (1991).
- <sup>14</sup> K. Khaliq, Q. A. Shams, W. D. Brown, y H. A. Naseem, *J. Electron. Mater.* **17**, 355 (1988).
- <sup>15</sup> H. J. Stein, S. M. Myers, y D. M. Follstaedt, *J. Appl. Phys.* **73**, 2755 (1993).
- <sup>16</sup> R. E. Norberg, D. J. Leopold, y P. A. Fedders, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 124 (1998).
- <sup>17</sup> G. Lucovsky y J. C. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 1221 (1998).
- <sup>18</sup> G. Lucovsky, S. S. He, M. J. Williams, y D. Stephens, *Microelectron. Eng.* **25**, 329 (1994).
- <sup>19</sup> Z. Lu, P. Santos-Filho, G. Stevens, M. J. Williams, y G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 607 (1995).
- <sup>20</sup> Z. Jing, G. Lucovsky, y J. L. Whitten, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 1613 (1995).
- <sup>21</sup> Z. Lu, S. S. He, Y. Ma, y G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids* **187**, 340 (1995).
- <sup>22</sup> A. Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication", IEEE Press, Nueva York, 1994.
- <sup>23</sup> R. Reif y W. Kern, en "Thin Film Processes II", editado por J. L. Vossen y W. Kern, Academic Press, San Diego, 1991.
- <sup>24</sup> S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, Nueva York, 1981.
- <sup>25</sup> Y. Ma, T. Yasuda, y G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 952 (1993).
- <sup>26</sup> Y. Ma, T. Yasuda, y G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, 1533 (1993).
- <sup>27</sup> Y. Ma, T. Yasuda, y G. Lucovsky, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2226 (1994).
- <sup>28</sup> G. Lucovsky, H. Niimi, Y. Wu, C. R. Parker, y J. R. Hauser, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1721 (1998).
- <sup>29</sup> D. R. Lee, C. G. Parker, J. Hauser, y G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 1788 (1995).
- <sup>30</sup> G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 356 (1998).
- <sup>31</sup> D. G. Park, M. Tao, D. Li, A. E. Botchkarev, Z. Fan, Z. Wang, S. N. Mohammad, A. Rockett, J. R. Abelson, H. Morkoc, A. R. Heyd, y S. A. Alterowitz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2674 (1996).
- <sup>32</sup> Z. Lu, P. Santos-Filho, G. Stevens, M. J. Williams, y G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 607 (1995).
- <sup>33</sup> G. Lucovsky, D. V. Tsu, R. A. Rudder, y R. J. Markumas, en "Thin Film Processes II", editado por J. L. Vossen y W. Kern, Academic Press, San Diego, 1991.
- <sup>34</sup> P. D. Richard, R. J. Markumas, G. Lucovsky, G. G. Fountain, A. N. Mansour, y D. V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 867 (1985).
- <sup>35</sup> W. B. Ard, M. C. Becker, R. A. Dandl, H. O. Eason, A. C. England, y J. R. Kerr, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 89 (1963).
- <sup>36</sup> D. B. Miller y G. W. Bethke, *AIAA J.* **4**, 835 (1966).
- <sup>37</sup> I. B. Chapman, "Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching", John Wiley & Sons, Nueva York, 1980.
- <sup>38</sup> J. Asmussen, en "Handbook of Plasma Processing Technology", editado por S. M. Rosnagel, J. J. Cuomo, y W. D. Westwood, Noyes Publications, Park Ridge, Nueva Jersey, 1990.
- <sup>39</sup> J. Asmussen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 883 (1989).
- <sup>40</sup> R. K. Wangsness, "Campos electromagnéticos", Limusa, Méjico D. F., 1991.

- 
- <sup>41</sup> R. Geller, IEEE Trans. Nucl. Sci. **26**, 2120 (1979).
- <sup>42</sup> Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, Ionen Strahl Labor, Bereich Festkörperphysik, 1996 Annual Report.
- <sup>43</sup> D. G. Park, Z. Chen, D. M. Diatezua, Z. Wang, A. Rockett, H. Morkoc, y S. A. Alterovitz, Appl. Phys. Lett. **70**, 1263 (1997).
- <sup>44</sup> K. C. Lin y S. C. Lee, J. Appl. Phys. **72**, 5474 (1992).
- <sup>45</sup> L. Cai, A. Rohatgi, D. Yang, y M. A. El-Sayed, J. Appl. Phys. **80**, 5384 (1996).
- <sup>46</sup> R. Fair, "Rapid Thermal Processing", Academic Press, San Diego, 1993.



## *CAPÍTULO 2*

# *MÉTODOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICAS DE MEDIDA*



## 2.1. INTRODUCCIÓN.

Una vez presentados en el capítulo anterior los fundamentos físicos de la técnica de ECR-CVD, las propiedades y aplicaciones del  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , y algunas consideraciones generales sobre los procesos de tratamiento térmico rápido, pasamos a continuación a describir los detalles experimentales que se han seguido en este trabajo para la fabricación de las láminas de nitruro de silicio y para su caracterización mediante diversas técnicas analíticas y espectroscópicas.

En primer lugar trataremos sobre el proceso de fabricación del  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , desde los tipos de sustratos empleados y su limpieza, siguiendo con la descripción del sistema experimental de depósito mediante la técnica ECR-CVD, y terminando con el sistema de RTA empleado para los tratamientos posteriores al depósito. A continuación se explicarán los fundamentos de las técnicas analíticas de medida de composición: primero las basadas en haces de iones (RBS y ERDA), y seguidamente algunos detalles sobre el EDX, basado en la emisión de rayos X estimulada por un haz de electrones.

Tras las técnicas analíticas se describen las técnicas espectroscópicas. Primero las dos que se basan en la absorción óptica del material: espectroscopia en el infrarrojo (IR), para la que se usó un espectrómetro de transformada de Fourier (FTIR), y espectroscopia en el ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR), mediante un espectrómetro convencional de doble haz. Después se analiza la espectroscopia de resonancia de espín electrónico (ESR), que se fundamenta en la absorción de una energía electromagnética de microondas por parte de las transiciones de electrones entre niveles energéticos que han sido desdoblados como consecuencia de la aplicación de un campo magnético.

La descripción experimental de las medidas de caracterización eléctrica se pospone hasta el capítulo 6°. Para estas medidas es necesario la aplicación de contactos eléctricos, lo que al añadir un paso más en el proceso de fabricación y modificar algunas de las condiciones de depósito hace conveniente dedicarle un capítulo aparte.

## 2.2. EL PROCESO DE FABRICACIÓN DEL $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ .

En el trabajo desarrollado en esta tesis el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  es depositado en forma de lámina delgada con un reactor de deposición química activada por plasma de resonancia ciclotrónica de electrones (ECR-CVD), modelo ASTEX 4500, unido a una cámara de alto vacío bombeada por una bomba turbomolecular.<sup>1</sup> Los gases precursores utilizados son  $\text{N}_2$ , que se introduce en la región de resonancia del reactor donde se forma el plasma, y  $\text{SiH}_4$ , que es inyectado a través de un anillo dispensor interpuesto en medio de la corriente de plasma que

circula desde el reactor hacia la zona de depósito, arrastrada por la divergencia de las líneas de campo magnético. En la primera parte de la tesis (capítulos 3º, 4º y 5º) los substratos no son calentados intencionadamente durante el depósito, sino que una vez finalizado éste se someten a recocidos térmicos rápidos durante 30 s a temperaturas entre 300 °C y 1050 °C. A continuación se describen los substratos utilizados y los procedimientos de limpieza de su superficie antes del depósito del dieléctrico, y seguidamente se dan los detalles experimentales del reactor de ECR y del horno de RTA.

### 2.2.1. Substratos y procesos de limpieza.

Para la caracterización de la estructura de enlaces por espectroscopia infrarroja, las medidas de composición y la determinación de la estructura de defectos mediante resonancia paramagnética de electrones, las láminas se crecieron sobre substratos de silicio tipo *p* de alta resistividad (alrededor de 80 Ωcm) y orientación (111), pulidos por ambas caras. La limpieza de las obleas de silicio se hizo siguiendo un procedimiento basado en el método RCA, que consta de los siguientes pasos:<sup>2</sup>

Tabla 2.2.1. Procedimiento de limpieza de los substratos de silicio.		
<i>Paso</i>	<i>Disolución</i>	<i>Proceso</i>
Orgánicos 1	Acetona	Eliminación de residuos orgánicos de la superficie
Orgánicos 2	Metanol	
Secado con nitrógeno		
RCA 1	NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O 1:2:5, 10 min	Eliminación de contaminantes metálicos y orgánicos, y oxidación química de la superficie (1–2 nm)
Aclarado	Agua desionizada <sup>(a)</sup>	Quitar restos de la disolución RCA 1
RCA 2	HF:H <sub>2</sub> O 1:10, 1 min	Eliminación la capa de óxido sucio de la superficie de la oblea
Aclarado	Agua desionizada <sup>(a)</sup>	Quitar restos de la disolución RCA 2 sin volver a formar una capa de óxido
Secado con nitrógeno		

<sup>(a)</sup> Conductividad  $\sigma < 0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$ ; contenido de materia orgánica TOC < 3ppb.

Además de estos pasos la limpieza RCA completa incluiría un proceso adicional de limpieza estándar 3 (RCA.3) en el que la oblea sería expuesta a una mezcla caliente (75–80 °C) de peróxido de hidrógeno diluido en agua y ácido hidroclicórico. Este paso está diseñado para eliminar iones alcalinos y restos de metales que hayan quedado tras el paso estándar RCA.1, pero tiene como efecto adicional crear una delgada capa de óxido en la superficie. En algunas aplicaciones esta delgada capa puede tener un efecto protector útil;<sup>3</sup> sin embargo ha

resultado suficiente la eliminación de contaminantes metálicos conseguida en el paso RCA.1, sin necesidad de realizar el RCA.3.

La limpieza RCA pertenece al conjunto de limpiezas químicas húmedas y es hasta la fecha el método más utilizado para el acondicionamiento de la superficie de las obleas, habiendo sido un factor determinante en el éxito de la alta eficiencia y fiabilidad de la tecnología de fabricación CMOS. Se aplica siempre dentro de los procesos de frente de línea (FEOL o *front-end of line*), que son todos aquellos pasos de fabricación que tienen lugar antes de las metalizaciones. Por el contrario no se puede aplicar en los procesos de final de línea (BEOL o *back-end of line*), cuando ya están hechas las metalizaciones, porque los agresivos ácidos y disoluciones alcalinas que se encuentran en la limpieza RCA tienden a atacar el metal. La preparación de la superficie para procesos BEOL está motivada principalmente por los requerimientos de la deposición de metal, grabado (*etch*), formación de contactos y técnicas de planarización (como la recientemente desarrollada CMP o *chemical mechanical polishing*). En lugar de los atacantes RCA estos procesos suelen emplear disolventes orgánicos tales como el NMP (n-metil pirolidona) o técnicas alternativas como el vapor anhidro de fluorhídrico.

Para el estudio de las propiedades de absorción óptica en el ultravioleta-visible utilizamos cuarzo como substrato, por ser transparente en el rango de frecuencias en el que el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  presenta el borde de absorción óptica. Estos substratos tienen unas dimensiones de 25×25 mm y 0.16 mm de espesor. Entre las distintas calidades de cuarzo sintético, la tipo *suprasil-300* es la que presenta una mayor ventana óptica de transmisión, que va desde 150 a 4000 nm aproximadamente. En comparación el vidrio óptico BK-7 transmite entre 300 y 3000 nm, mientras que el vidrio ordinario transmite entre 330 y 3000 nm, con una transmitancia muy irregular que en torno a 1000 nm desciende hasta un 60 %. El índice de refracción del *suprasil-300* a 20 °C y 1 bar de presión es de  $1.45705 \pm 0.00003$  para luz de 632.8 nm. Para caracterizar un material por su índice de refracción se suele dar el valor a esta longitud de onda porque es el que se suele determinar por elipsometría no espectroscópica, al ser la longitud de onda del láser de He-Ne que se emplea en la medida. A diferencia de otros vidrios ópticos, el cuarzo muestra muy poca diferencia en su índice de refracción entre diferentes fundidos. El cuarzo empleado aquí ha sido de tipo *suprasil-1*, cuyas características son prácticamente idénticas a las del 300 (éste último es más adecuado para espesores elevados, como p. ej. en ventanas de cámaras de plasma y otras aplicaciones). Los substratos de cuarzo se limpiaron sólo con disolventes orgánicos: acetona y metanol, antes de su introducción en la cámara de depósito para el crecimiento del  $\text{SiN}_x\text{:H}$ .

A continuación de la limpieza se introducen los substratos en la cámara y se hace vacío hasta una presión de aproximadamente  $3 \times 10^{-7}$  mbar antes de iniciar el proceso de depósito. Como ya se ha mencionado, en esta primera parte del trabajo el crecimiento de las láminas se realiza usualmente sin un calentamiento intencionado del portasubstratos, pero el plasma eleva la temperatura hasta 50 o 60 °C. El método de trabajo habitual consistió en crecer varias láminas en el mismo proceso de depósito, o alternativamente usar un substrato del máximo tamaño permitido por el portasubstratos y dividirlo después del depósito. Este último procedimiento asegura la máxima homogeneidad inicial entre las láminas que luego se van a someter a diversas temperaturas de RTA para estudiar la evolución de sus propiedades. Después del crecimiento las láminas fueron sometidas a procesos de RTA a temperaturas entre 300 °C y 1050 °C durante 30 s en un ambiente de un gas inerte (argón).

### 2.2.2. El reactor de resonancia ciclotrónica de electrones.

El modelo AX 4500 de Astex es una fuente de plasma ECR de tamaño medio diseñada para proporcionar un plasma uniforme de alta densidad en substratos de hasta 4 pulgadas de diámetro.<sup>4</sup> La figura 2.2.1 muestra una fotografía de este sistema instalado en una sala limpia de clase 100000. El haz de iones que produce es estable y uniforme, siendo adecuado para una gran diversidad de aplicaciones que requieren un proceso de plasma a baja temperatura o baja presión y con un reducido nivel de dañado superficial. El plasma se forma en una cámara interior de cuarzo que puede ser sustituida cuando se desgasta debido al bombardeo iónico o al uso de gases corrosivos. La potencia de microondas controla el flujo de iones hacia el substrato, mientras que la energía de estos iones puede ser controlada de una manera independiente mediante una polarización de radiofrecuencia (*rf*) aplicada al substrato, aunque esta posibilidad no ha sido puesta en práctica en nuestro laboratorio.

El generador de microondas produce hasta 250 W de potencia a 2.45 GHz a partir de un magnetrón interno que es alimentado por una fuente de potencia conmutada, lo que permite un diseño ligero, compacto y eficiente. En el estudio presentado en esta tesis se utilizó 100 W en todos los casos. La salida de microondas se realiza en guía de onda a través de un aislador que incorpora un circulador, una carga adaptada, un acoplador direccional y un adaptador de guía a coaxial. El circulador desvía la potencia reflejada hacia la carga adaptada, que está refrigerada por agua para evitar el daño que puede producir el calentamiento debido a la absorción de potencia. De este modo se minimiza la interacción entre la potencia reflejada y el magnetrón. Para mantener la potencia reflejada al mínimo nivel posible, dispone de un

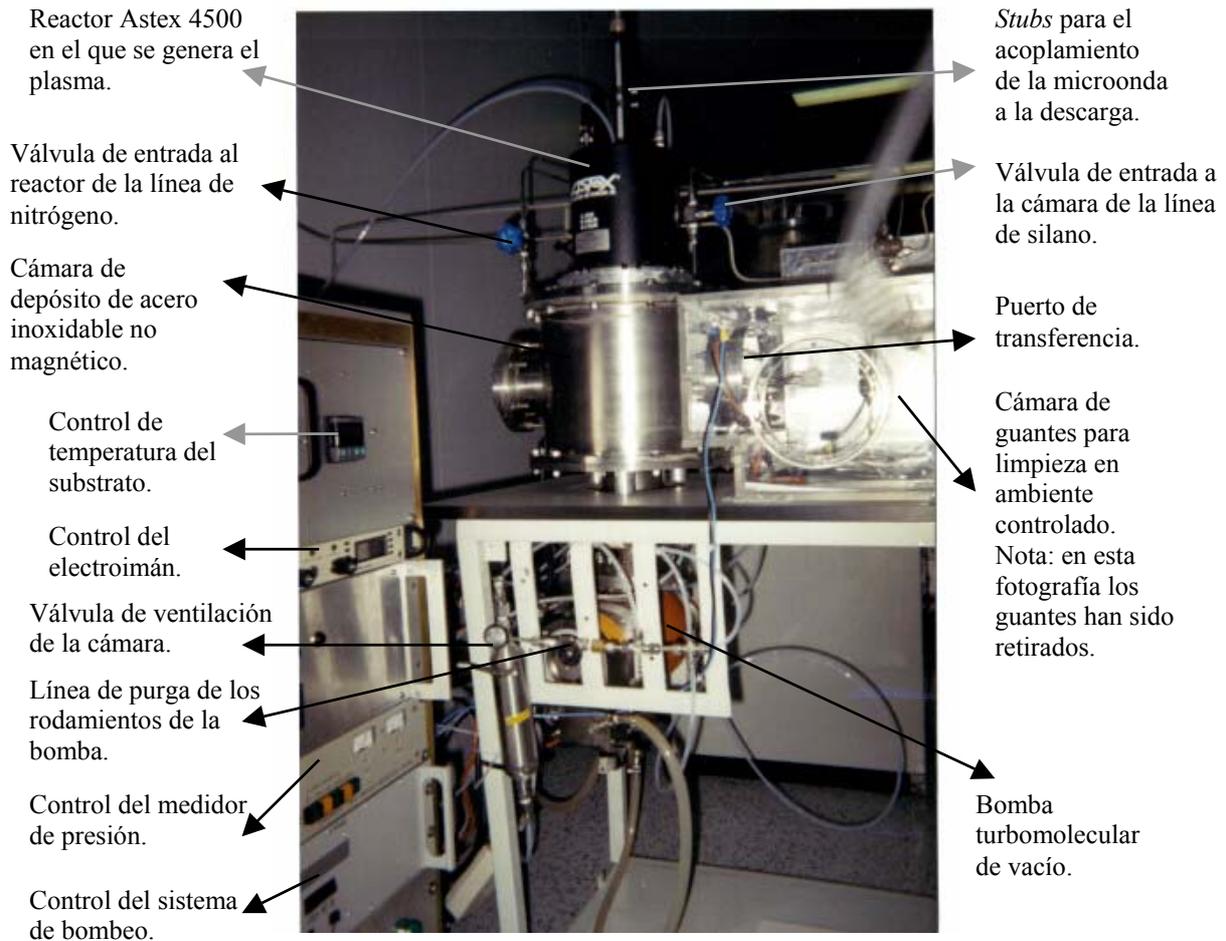


Figura 2.2.1. Fotografía del sistema de ECR-CVD instalado en la sala limpia del Dpto. de Física Aplicada III de la Universidad Complutense. En la figura se han señalado los componentes más importantes que son visibles en esta fotografía.

sintonizador coaxial con *stubs* situado a la entrada de la cámara. Estos *stubs* permiten reducir el nivel de potencia reflejada a menos del 10 % en condiciones habituales de operación.

El electroimán recibe alimentación de otra fuente independiente que produce una potencia de salida máxima de 1 kW. Esta fuente puede actuar como fuente de corriente o como fuente de tensión según actúe como factor de limitación la corriente o el voltaje. Variando la corriente que se hace pasar por el electroimán se controla el campo magnético y por tanto la región de la cámara donde se produce la condición de resonancia. Por eso el encendido de la descarga se logra ajustando la corriente por el electroimán y la posición de los *stubs* del sintonizador hasta lograr que se produzca la transferencia de energía en condición de resonancia desde la microonda a los electrones que describen órbitas en el campo magnético. Una vez encendida la descarga y lograda la condición de máxima transferencia de energía, que se manifiesta en una mínima potencia reflejada, estas condiciones son usualmente reproducibles para un flujo de gases dado.

La cámara de proceso a la que se encuentra acoplado el generador de plasma debe ser grande en comparación con el sustrato para lograr la mayor uniformidad posible en el bombeo de los gases en condiciones de flujo elevado. Una cámara grande minimiza también la recombinación de iones y radicales antes de alcanzar la muestra. En nuestro caso se utilizó una cámara de vacío cilíndrica de 34 cm de diámetro por 25 cm de alto fabricada en acero no magnético de tipo 306. La presión de proceso típica en un sistema de ECR se encuentra en el rango  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  Torr, por lo que una presión base de al menos  $10^{-6}$  Torr es deseable. Este sistema funciona con un equipo de bombeo Balzers consistente en una bomba turbomolecular de tipo especial para gases corrosivos (modelo TPH 330) respaldada por una bomba rotatoria de doble etapa (DUO 30A).<sup>5</sup> En la figura 2.2.2 se muestra un esquema de los tres componentes descritos: cámara de ionización del plasma, cámara de depósito y sistema de bombeo.

Durante una descarga de plasma o un proceso de depósito, el caudal de gas viene fijado por unos controladores de flujo másico (MFC o *mass flow controllers*) que determinan la cantidad de gas que dejan pasar hacia la cámara. La parte más delicada del sistema es sin duda el sensor de flujo. Su funcionamiento se basa en el principio de transferencia de calor, midiendo la diferencia de temperatura a lo largo de una sección calentada de un tubo capilar. Un dispositivo de flujo laminar situado en la conducción principal del sensor crea una diferencia de presión  $\Delta p$  que obliga a parte del flujo total a pasar a través de un tubo capilar. Dos sensores de temperatura situados al comienzo y al final del tubo capilar miden la diferencia de temperatura  $\Delta T$ , que depende de la cantidad de calor absorbida por la masa de gas que fluye a través del capilar. El diseño del dispositivo de flujo laminar es tal que las condiciones del flujo a través de él y a través del tubo capilar son comparables, resultando por tanto en razones de flujo proporcionales. La función de transferencia de calor entre el flujo de masa del gas  $\Phi_m$  y la diferencia de temperatura  $\Delta T$  es una relación lineal a través del calor específico.

El controlador de silano está calibrado para producir un flujo máximo de 20 mln/min, donde la “n” junto a la unidad de volumen específica que se refiere a condiciones normales, es decir, que el volumen está referido a una temperatura de 0 °C y una presión de 1 atm. Téngase en cuenta que el MFC mide un flujo de masa, que se puede convertir en un flujo volumétrico ( $\Phi_v$ ) si se conoce la densidad del gas ( $\rho$ ):  $\Phi_m = \rho \Phi_v$ . Como la densidad depende de la presión o de la temperatura del gas, al referir la calibración a un flujo volumétrico hay que especificar las condiciones de presión y temperatura a las que se refiere. Si lo convertimos en caudal

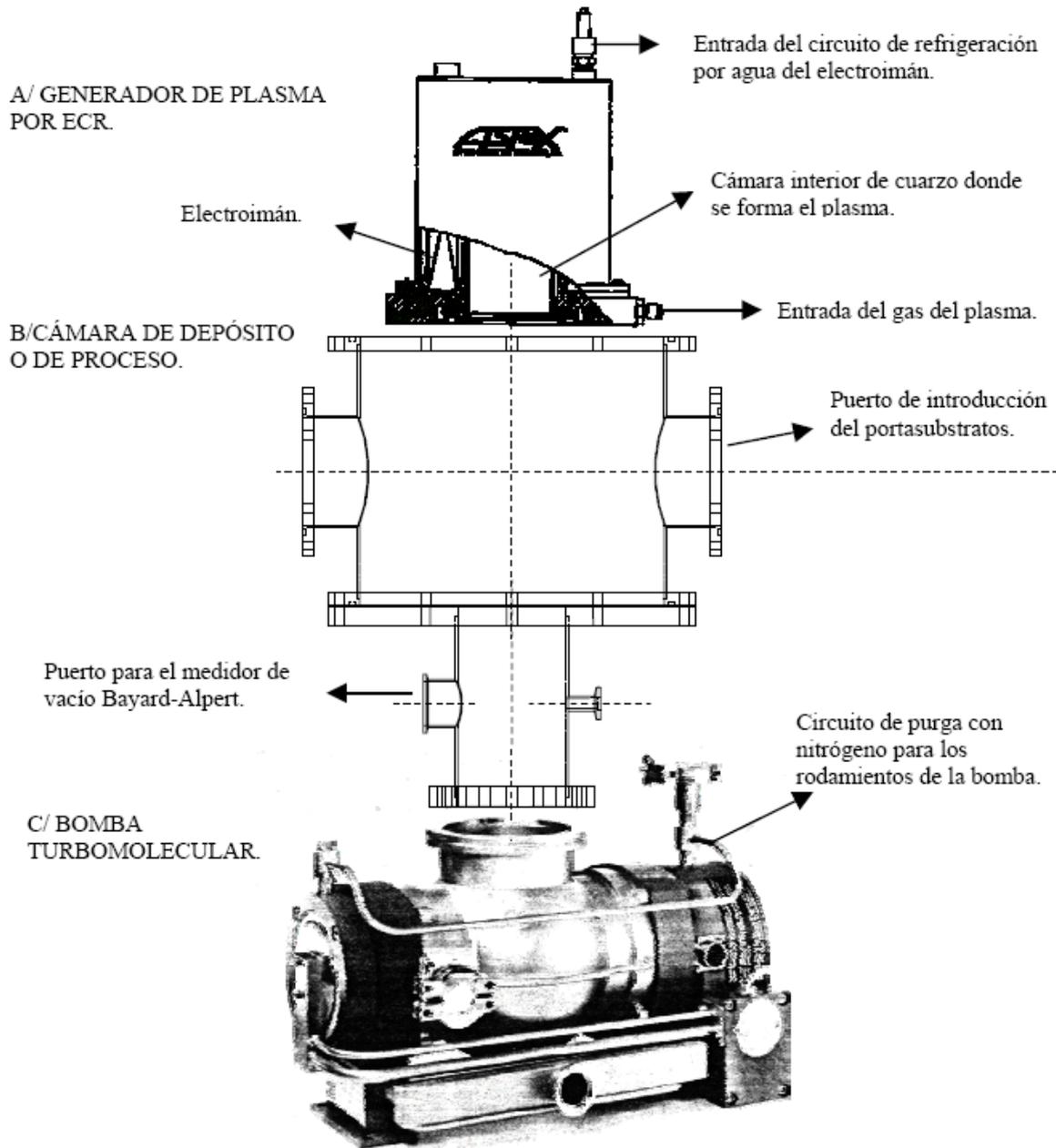


Figura 2.2.2. Esquema de los tres componentes principales del sistema de depósito de láminas delgadas por plasma de ECR.

multiplicando por la presión tendremos que este flujo equivale a 20 sccm, donde 1 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) es una unidad de caudal igual a  $1 \text{ atm}\cdot\text{cm}^3/\text{min}$ . Según la anterior discusión, debe tenerse presente que este caudal se refiere a una temperatura de  $0^\circ\text{C}$  (es decir,  $273.15 \text{ K}$ ). Si queremos obtener su valor para una temperatura  $T$  expresada en Kelvin, tendremos que multiplicarlo por  $T/273.15$ .

La presión ( $P$ ) en la cámara durante un proceso está relacionada con el caudal de gas ( $Q$ ) y con la capacidad de bombeo ( $S$ ) mediante la ecuación siguiente:

$$S=Q/P. \quad (2.2.1.)$$

Puesto que una presión de trabajo característica en un proceso de ECR es de  $10^{-3}$  Torr, una velocidad de bombeo característica de 125 L/s, permite un flujo total de gases de proceso de unos 10 sccm. Dado que el rendimiento del proceso mejora usualmente con la velocidad de bombeo, en general se procura que ésta sea lo mayor posible. La velocidad de bombeo a bajas presiones es constante y característica de cada bomba, por lo que la ecuación 2.2.1 nos fija una relación entre el caudal de gas y la presión en la cámara. A partir de un cierto valor de  $P$  o  $Q$  la velocidad de bombeo empieza a disminuir porque la bomba deja de ser capaz de trabajar con una cantidad de gas por encima de ese valor. Si se sigue aumentando el flujo de gas aún más se puede superar el límite a partir del cual la velocidad rotacional de la bomba empieza a caer. En el caso de la TPH 330 la velocidad de bombeo es de 240 L/s hasta una presión de aproximadamente  $5 \times 10^{-3}$  mbar. En este trabajo la suma del caudal de nitrógeno y silano es de 10.5 sccm (referidos a 0 °C) en todos los procesos, por lo que aplicando la ecuación 2.2.1 la presión en la cámara resulta 0.67 mTorr referida a 0 °C, o 0.72 mTorr referida a temperatura ambiente (20 °C), que es un valor adecuado para la técnica ECR.

Para la medida de la presión en la cámara el sistema cuenta con un medidor de ionización de tipo Bayard-Alpert. Los medidores de vacío de ionización se basan en que cuando las moléculas de gas a bajas presiones son ionizadas por colisiones con electrones de suficiente energía, la corriente de iones o corriente de descarga así producida está relacionada con la presión del gas. El equipo de bombeo con que cuenta el ECR está diseñado para lograr unas presiones inferiores a  $10^{-8}$  mbar (1 mbar = 0.75 Torr) para lo cual la junta de unión entre la bomba turbomolecular y la cámara es de tipo *conflat*. Este tipo de junta compatible con ultra-alto vacío se caracteriza porque la abertura cuenta con un reborde en forma de cuña que comprime a un anillo de cobre, produciendo un sellado de metal contra metal. Sin embargo el resto de las juntas de la cámara de vacío y del reactor de plasma están selladas con juntas tóricas de *vitón*, que producen una desgasificación que no es compatible con presiones tan bajas. Por eso la presión base que se alcanza antes de cada proceso es usualmente de entre  $3 \times 10^{-7}$  y  $5 \times 10^{-7}$  mbar, llegándose sólo en algún caso aislado a una presión inferior a  $1 \times 10^{-7}$  mbar. A pesar de no llegar al rango de ultra-alto vacío, esta presión es suficiente para garantizar que el nivel de contaminantes en la cámara, especialmente oxígeno, agua y carbono, que son los más perjudiciales, es muy inferior al nivel máximo tolerable para garantizar un aislante de la máxima calidad.

Los gases precursores utilizados en el proceso son nitrógeno y silano de calidad electrónica, con grados de pureza 5.5 (99.9995 %) y 3.7 (99.97 %) respectivamente. Las conducciones de los gases son de acero inoxidable, evitándose el plástico por ser incompatible

con el grado de pureza electrónica y el alto vacío. La línea de silano cuenta además con una purga de nitrógeno de baja pureza para evitar que restos de este gas entren en contacto con el aire cuando hay que romper el vacío en la línea, por ejemplo para cambiar la botella.

### 2.2.3. El horno de RTA.

Los tratamientos térmicos rápidos fueron realizados en un sistema fabricado por Modular Process Technology de Santa Clara, California, modelo RTP-600. Se trata de un procesador térmico que usa radiación de luz visible de alta intensidad para calentar una oblea o un susceptor de grafito, durante periodos de tiempo cortos a temperaturas controladas con precisión. El susceptor es una bandeja cerrada donde se pueden situar muestras de pequeño tamaño (hasta 5×5 cm). Está pensado para hacer RTAs de muestras que requieren ser calentadas en un ambiente cerrado para evitar en lo posible que pierdan parte de alguno de sus constituyentes por difusión activada térmicamente. La cámara de calentamiento está diseñada para proporcionar una buena uniformidad de temperatura y cuenta con paredes refrigeradas por agua. Una de las ventajas del RTA frente a un horno convencional es el control de la temperatura en lazo cerrado mediante un sensor que puede ser un pirómetro o un termopar. Las rápidas pendientes de calentamiento o enfriamiento que se consiguen con este tipo de sistemas no son posibles con tecnologías convencionales, y otra importante ventaja es la eliminación de contaminantes externos. El sistema RTP-600 permite una máxima temperatura de 1250 °C con una duración entre 1 y 300 s y una estabilidad de  $\pm 7$  °C. Las pendientes de calentamiento pueden estar entre 10 y 300 °C por segundo, mientras que las de enfriamiento dependen de la temperatura y no son directamente controlables. Las variaciones del flujo de luz no son superiores a  $\pm 0.25$  %.

La cámara de calentamiento contiene dos bancos de lámparas halógenas de tungsteno de alta intensidad, uno situado en la parte superior con 10 lámparas y el otro en la inferior con 11. Las lámparas emiten energía radiante para calentar la oblea o el susceptor de grafito. A bajas temperaturas las obleas absorben radiación de luz visible, mientras que a altas temperaturas absorben radiación infrarroja. El efecto de las lámparas es reforzado por un recubrimiento reflectante en las paredes del horno. Este recubrimiento reduce la intensidad requerida por las lámparas para lograr las altas temperaturas y también mejora la uniformidad del calentamiento y la velocidad de subida de la rampa de temperatura.<sup>6</sup>

El proceso térmico ocurre en el interior de una cámara de cuarzo aislada situada entre los bancos superior e inferior de lámparas. Esta cámara proporciona un ambiente libre de

oxígeno y de contaminantes durante el ciclo de recocido. La oblea, o el susceptor de grafito que contiene las muestras, se sitúan sobre una bandeja de cuarzo dentro de la cámara, descansando sobre tres puntos de apoyo, de modo que la bandeja está hueca por la parte que queda debajo de las muestras para minimizar así el calor residual entre procesos.

El control de la temperatura se realiza mediante un sistema adaptativo en lazo cerrado en el cual la señal de temperatura se introduce en un circuito analógico de linealización cuya salida está calibrada a 1 mV por grado centígrado. Esta señal pasa a través de una tarjeta de conversión analógico-digital al ordenador, donde se almacena y se genera la señal de control de las lámparas en función de la diferencia entre la temperatura medida y la temperatura deseada. La medición de la temperatura puede hacerse con pirómetro óptico o con termopar. El pirómetro se encuentra situado en la parte inferior del horno. La luz infrarroja emitida por la parte posterior de la oblea pasa a través de una abertura de la pared del horno hacia el pirómetro, que convierte la intensidad de luz en una lectura de voltaje proporcional a la temperatura, pero que tiene que ser compensada mediante una curva de emisividad calibrada. No se suele utilizar el pirómetro para procesos por debajo de 800 °C porque pierde precisión, y deja totalmente de funcionar por debajo de 400 °C (para trabajar en el rango entre 400 y 800 °C hay pirómetros especiales de rango extendido).

El control de la temperatura con termopar tiene la ventaja de no necesitar calibración de la emisividad, y el inconveniente de que las temperaturas por encima de 800 °C acortan significativamente el tiempo de vida del termopar. Este sistema trabaja con un termopar tipo K de cromel-alumel que se introduce en el interior del susceptor a través de un orificio que llega hasta el centro del mismo, de modo que la unión de los dos cables del termopar está aproximadamente en la misma posición que las muestras. Como el susceptor está hecho de grafito, que es un excelente conductor térmico, se garantiza que la temperatura que se mide es la misma que la de las muestras. Los cables del termopar van a un conector tipo K situado en el interior de la puerta del horno, de donde se transmite la señal a un circuito de compensación de la temperatura que contiene la tabla de calibración del termopar, para convertir la diferencia de tensión en temperatura y transmitirla al ordenador en forma de una salida lineal calibrada de 1 mV por grado centígrado.

La cámara de proceso incorpora un sistema de refrigeración por agua para las paredes y la puerta del horno, y un sistema de refrigeración por aire comprimido para reducir el calentamiento residual de la cámara de cuarzo. Las paredes del horno y la puerta están horadadas por una red de conducciones de agua de refrigeración que protege la cámara de sobrecalentamiento y asegura un rápido enfriamiento al final de cada ciclo. El circuito de

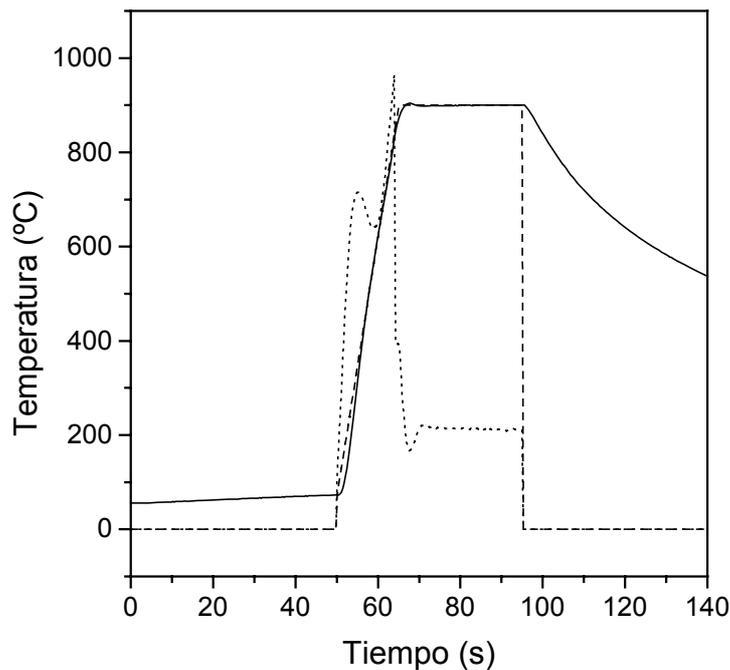


Figura 2.2.3. La línea continua muestra el perfil de temperatura de un proceso de RTA a 900 °C durante 30 s. En trazo discontinuo se representa el proceso programado y en línea de puntos el perfil de intensidad de las lámparas en unidades arbitrarias.

refrigeración incluye un sensor de flujo que desconecta las lámparas en caso de que la circulación de agua disminuya por debajo de un mínimo. Cuando el sistema está en un uso continuado, la radiación infrarroja emitida por la oblea puede elevar la temperatura de la cámara de cuarzo. El flujo de aire comprimido impide que la cámara alcance temperaturas excesivas. Este flujo se inyecta a través de orificios en la parte superior e inferior del horno, circulando alrededor de la cámara de cuarzo y dispersándose a través de los conectores de las lámparas.

La figura 2.2.3 muestra un perfil de temperatura característico de un proceso de recocido a 900 °C durante 30 s. La desviación (sobre-elongación) entre la temperatura programada y la temperatura alcanzada, en los primeros instantes de los 30 s en que debe mantenerse constante la máxima temperatura, es de menos de 5 °C. Casi todos los procesos utilizados en este estudio tuvieron una duración de 30 s. Además se han analizado resultados de espectroscopia IR de muestras con procesos entre 10 y 40 s (que se expondrán en los capítulos 3° y 4°) y se observó que no había diferencias significativas en los efectos del RTA sobre las láminas en este rango de duración del proceso. En todos los casos se utilizó como portamuestras uno de los dos susceptores de grafito de los que dispone el sistema y como sensor de temperatura el termopar.

### 2.3. MEDIDAS DE COMPOSICIÓN.

Entre los parámetros que controlan el crecimiento del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  el que más influencia tiene en la composición de las láminas es el cociente ( $R$ ) del flujo de gases (nitrógeno a silano).<sup>7</sup> La mayor parte de los resultados que se incluyen en este estudio se han obtenido para tres composiciones que representan tres tipos de propiedades características del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  y que evolucionan de modo diferente frente al incremento de la temperatura de RTA. El cociente nitrógeno a silicio ( $x$ ) de las láminas fue determinado mediante medidas de retrodispersión de iones (*Rutherford Backscattering Spectrometry* o RBS) y análisis de rayos X dispersados en energía (*Energy Dispersive X-ray analysis* o EDX) por el Dr. B. Selle y la Dra. I. Sieber del departamento de dispositivos fotovoltaicos del Instituto Hahn-Meitner de Berlín. Se ha encontrado una desviación sistemática entre el cociente nitrógeno a silicio ( $x$ ) determinado por ambos métodos que ya había sido observada y discutida por los autores de las medidas en una publicación.<sup>8</sup> Por tanto en este estudio se usará la media del valor de  $x$  dado por RBS y EDX. Veremos en los apartados siguientes que algunas láminas experimentan modificaciones de su composición como consecuencia de los RTAs a altas temperaturas.<sup>9, 10</sup> Por ello la forma más conveniente de referirse a los tres tipos de láminas en que vamos a centrar nuestro estudio es mediante su composición inicial antes de haber pasado por ningún tratamiento térmico posterior al depósito, o bien por el valor de  $R$  con el que fueron obtenidas. Los valores de estos parámetros son los siguientes:  $x=0.97\pm 0.03$  para las láminas depositadas con  $R=1$ ,  $x=1.43\pm 0.02$  para  $R=1.6$  y  $x=1.55\pm 0.04$  para las láminas obtenidas con  $R=7.5$ .

El RBS es una técnica de análisis de haces de iones mientras que el EDX es una medida que se realiza en conjunción con la microscopía electrónica de barrido (SEM) analizando la radiación característica de rayos X producida por la interacción inelástica del haz de electrones del microscopio con los átomos de la muestra. El hidrógeno no puede ser detectado por RBS debido a que es un elemento más ligero que el ion ( $^4\text{He}^+$ ) con que se bombardea la muestra. Con objeto de evaluar el contenido total de hidrógeno y compararlo con la intensidad de las bandas de absorción en el infrarrojo asociadas a enlaces que contienen hidrógeno, se han realizado también medidas por otra técnica de análisis de haces de iones que se basa en detectar los elementos que son arrancados del material por el haz de iones e impulsados por éste en una geometría de dispersión hacia delante. Esta técnica es conocida por las siglas ERDA (o también ERD o ERA), *elastic recoil detection analysis* o análisis por detección de retroceso elástico, y requiere haces de iones de incluso mayor energía que el RBS. Estas medidas fueron realizadas por el Dr. W. Bohne y el Dr. J. Röhrich, conjuntamente con el Dr. B. Selle, en el acelerador de iones pesados del Instituto Hahn-Meitner de Berlín.

Debido al especial interés de estas dos técnicas, que necesitan de grandes instalaciones para lograr la aceleración de iones a altas energías, en los siguientes apartados se describen algunos detalles experimentales.

### 2.3.1. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS).

La parte más complicada y voluminosa de un montaje experimental de RBS es la correspondiente a la generación y aceleración de iones. Las medidas contenidas en esta tesis fueron realizadas por el Dr. B. Selle en la instalación *CIBAS* de la universidad Friedrich-Schiller de Jena (Alemania). El RBS emplea siempre un ion ligero (en estas medidas  $^4\text{He}^+$  con una energía incidente de 1400 keV) para que sea dispersado hacia atrás al incidir sobre los átomos de la muestra. Los constituyentes más ligeros que el ion con que se analiza la muestra no pueden ser detectados por RBS porque no provocan el retroceso del ion incidente. En nuestro caso por tanto no puede detectarse el hidrógeno. Los iones retrodispersados son analizados en función de su energía situando un detector a un ángulo de salida igual al de incidencia. Se utilizó un detector de silicio que produce una señal de salida proporcional a la energía del ion que le llega. La medida consiste por tanto en registrar el número de cuentas o impactos que el detector recibe para cada valor de la energía. En la nomenclatura de las técnicas de análisis por haces de iones el resultado se representa como número de cuentas por canal frente a número de canal, donde el número de canal es proporcional a la energía teniendo en cuenta que cada canal abarca un incremento dado de energía (5.21 keV en nuestro caso).

La figura 2.3.1 muestra un esquema simplificado del fundamento de la técnica RBS. Los parámetros experimentales de las medidas cuyos resultados se exponen en esta tesis son los siguientes: ángulo de incidencia  $\theta_1=5^\circ$ , ángulo de salida  $\theta_2=5^\circ$ , ángulo de retrodispersión

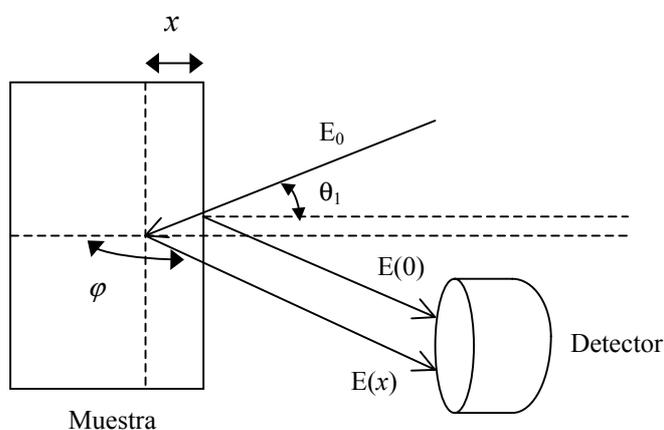


Figura 2.3.1. Esquema básico de la medida RBS. Un haz de iones de energía  $E_0$  incidente con un ángulo  $\theta_1$  es retrodispersado en la superficie y en un punto dentro de la muestra a una distancia  $x$  de la superficie. El detector recoge los iones que retroceden con el mismo ángulo que el de incidencia. La energía  $E(x)$  de los iones que llegan al detector depende de la profundidad  $x$  a la que han sido dispersados y de la masa de los átomos con los que han experimentado la colisión.

$\varphi=170^\circ$ , ángulo sólido del detector 3.20 msr y carga eléctrica total del haz de iones incidente  $Q=20 \mu\text{C}$ .

Llamemos  $E_0$  a la energía del haz de iones incidente y centrémonos primero en la energía de los iones dispersados por una determinada especie atómica de la muestra que llamamos  $X$ . Sea  $E(0)$  la energía de los iones dispersados por los átomos  $X$  situados en la superficie de la muestra. El haz de iones no sólo es dispersado por átomos situados en la superficie, sino que también penetra dentro de la muestra y es dispersado por átomos del interior. Los iones que son retrodispersados por átomos del interior salen con una energía  $E(x)$  menor que  $E(0)$  y que depende de la profundidad  $x$  a la que hayan entrado, pues cuanto mayor recorrido hagan por el interior de la muestra más serán frenados por colisiones con otros átomos. Por tanto una especie atómica dada de la muestra producirá una señal en  $E(0)$ , característica de su concentración superficial, y que se prolongará de manera continua hacia energías menores en proporción a la concentración de estos átomos hacia el interior. A energías mayores que  $E(0)$  esta especie no produce señal, por lo que su presencia en el espectro se traduce en un borde de subida característico a la energía  $E(0)$ . La información analítica está contenida en los siguientes tres factores: el factor cinemático  $K=E(0)/E_0$ , la sección transversal de Rutherford  $\sigma(E)$  y el factor de sección transversal de frenado  $[\epsilon]$ . Los elementos más pesados tienen una mayor  $\sigma$  que los más ligeros, puesto que son más grandes. Cuanto mayor es  $\sigma$  mayor es la señal que producen en el detector (número de cuentas por canal), puesto que un mayor número de iones son dispersados. Los elementos más pesados también tienen un mayor factor  $K$ , lo que puede entenderse considerando la conservación del momento lineal en un choque elástico: cuanto mayor es la diferencia de masas menor es la transferencia de energía. Por tanto los iones dispersados por los átomos más pesados salen con una energía más próxima a su energía incidente. Sin embargo estos elementos son más difíciles de distinguir en el espectro que los átomos ligeros, porque proporcionalmente las diferencias de masa entre ellos son menores (p. ej. las masas del silicio y del fósforo difieren en un 10.7 % mientras que las de carbono y el nitrógeno se diferencian en un 16.7 %), y por tanto los respectivos bordes de subida correspondientes a  $E(0)$  están más próximos entre sí.. Resumiendo podemos decir que los elementos más ligeros producen señales pequeñas pero muy separadas, mientras que los elementos más pesados producen señales grandes pero muy juntas en el espectro, por lo que son difíciles de distinguir.

En la figura 2.3.2 se muestra un ejemplo de un espectro de RBS de una de las láminas analizadas. La región relevante para el contenido de silicio se encuentra entre los canales 100

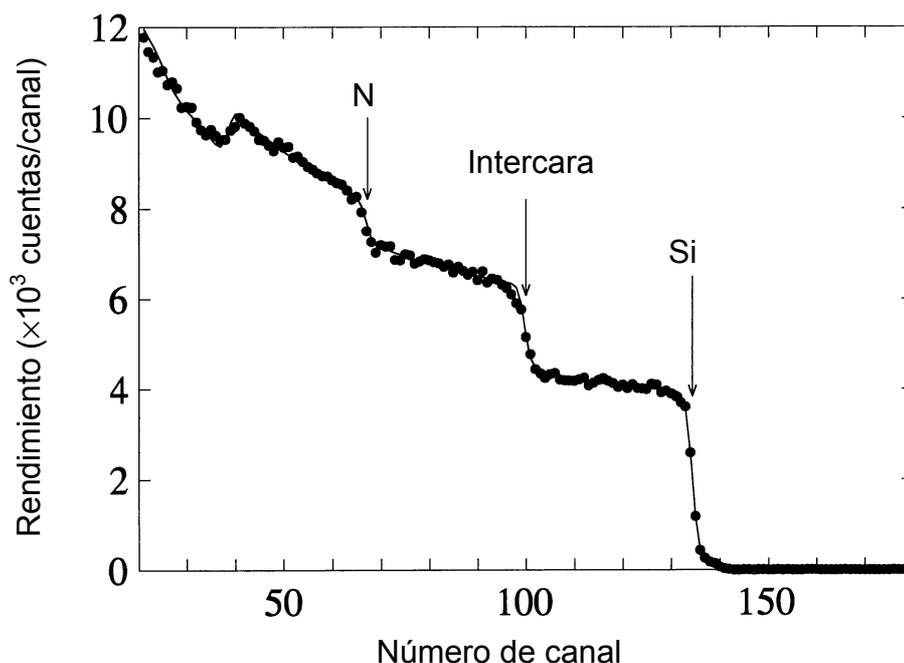


Figura 2.3.2. Ejemplo de un espectro de RBS de una de las muestras analizadas en este estudio. Esta lámina ha sido depositada con una relación de flujos de  $R=1.6$  y sometida a un proceso térmico rápido a  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 30 s. La estequiometría que resulta del análisis de este espectro es  $x=1.08\pm 0.01$ .

y 135. El pico de señal de nitrógeno, centrado en torno al canal 50, está superpuesto a la señal del sustrato de silicio. Esto introduce algunas dificultades en el procedimiento de evaluación (mayor ruido). Debido a la perfecta cristalinidad del sustrato nos enfrentamos con diferentes grados de un fenómeno llamado canalización del haz de iones. Este efecto se produce en una red cristalina cuando un haz de iones incide con un ángulo muy próximo a alguna de las direcciones preferenciales de la red y encuentra por tanto un camino de fácil penetración con muy pocos choques que le frenen o dispersen de su trayectoria. Este efecto determina el nivel de señal en toda la zona de números de canal bajos del espectro de RBS (canales 20 a 100). Las láminas tienen una red amorfa y por tanto lo suficientemente desordenada como para poder suponer que no presentan ningún efecto de canalización. El programa de simulación con el que se ajustan los espectros experimentales (*RUBSODY*)<sup>11</sup> es capaz de tomar en consideración el efecto de canalización en el sustrato y separar la señal de nitrógeno y el ruido. Junto con el espectro experimental la figura 2.3.2 muestra el resultado de la simulación (línea continua) que proporciona el mejor ajuste. El modo de evaluar los resultados consiste en variar tentativamente los porcentajes atómicos de composición de la muestra, simulando cual sería el espectro de RBS resultante en cada caso y comparando con el espectro experimental, cuantificando la diferencia. El resultado final de composición es la media de las 6 a 10 simulaciones que producen los espectros más parecidos al experimental, y las barras de

error que daremos con los resultados se refieren al error estadístico que resulta del conjunto de todas las simulaciones.

### 2.3.2. Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA).

Cuando la masa del ion incidente es mayor que la del átomo con el que colisiona, el ion no es dispersado en una dirección de retroceso y por tanto el RBS no puede detectar estos constituyentes ligeros. Sin embargo se pueden usar geometrías de dispersión hacia delante para detectar los átomos ligeros que son empujados al experimentar la colisión con los iones incidentes más pesados. En esta idea se fundamenta la técnica del ERDA. La masa del ion determinará qué átomos pueden ser detectados, pues cuanto más pesado sea mayor será el rango de constituyentes que pueden ser analizados. En sus comienzos el ERDA se empleaba sólo para determinar la concentración de hidrógeno, haciendo incidir sobre la muestra un haz de iones de helio. El desarrollo posterior de esta técnica permitió la aplicación de iones pesados, permitiendo de esta manera la detección simultánea de todos los elementos presentes en la muestra.<sup>12</sup> Las medidas que se expondrán en el capítulo 3º fueron realizadas con iones pesados de la línea de alta energía del ISL (*Ionen Strahl Labor*) del Instituto Hahn-Meitner de Berlín, por el Dr. W. Bohne y el Dr. J. Röhrich.<sup>13</sup> El sistema de ERDA del ISL ha sido desarrollado y puesto en funcionamiento por estos mismos investigadores muy recientemente,<sup>14</sup> entrando en pleno funcionamiento durante el año 1996. Las primeras medidas sobre SiN<sub>x</sub>:H se realizaron dentro de la puesta a punto del sistema, y aparecieron en portada de la memoria anual del ISL<sup>15</sup> (ver figura 2.3.5) y en un informe de presentación<sup>16</sup> de los primeros análisis de composición efectuados con este sistema en diversos tipos de materiales.

En la figura 2.3.3 se puede ver un esquema del principio de funcionamiento del ERDA donde se han señalado los parámetros geométricos más relevantes: ángulo de incidencia  $\alpha$ , ángulo de detección  $\varphi$  (denotado como  $\beta$  cuando es medido respecto a la superficie de la muestra) y ángulo de dispersión de los iones  $\theta$ . La energía del átomo que retrocede viene dada por:

$$E_r = KE_1 = \frac{4M_1M_2E_1 \cos^2 \varphi}{(M_1 + M_2)^2}, \quad (2.3.1.)$$

donde  $E_1$  y  $M_1$  son la energía y la masa respectivamente de los iones incidentes y  $M_2$  es la masa del átomo que retrocede. La máxima transferencia de energía ocurre cuando  $M_1=M_2$  y  $\varphi=0$ . La energía de retroceso cae a cero cuando  $\varphi \rightarrow 90^\circ$ .

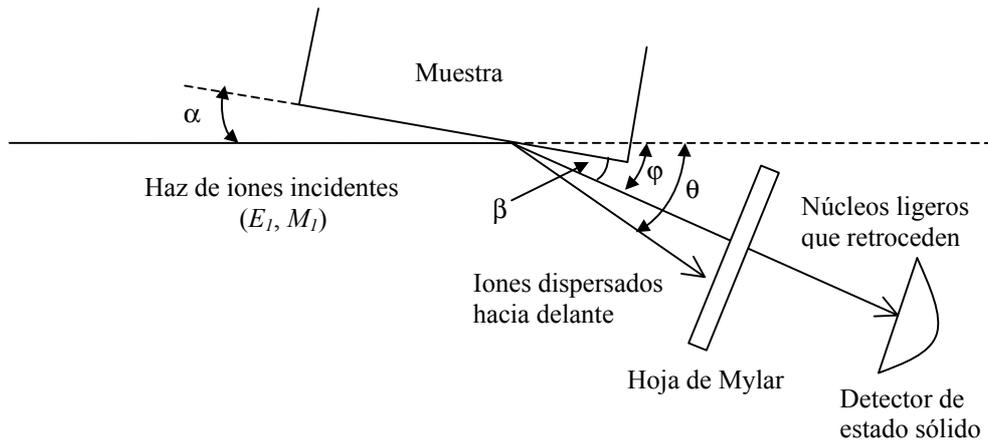


Figura 2.3.3. Esquema del fundamento de la medida de ERDA basado en la geometría de retroceso hacia adelante. El haz de iones incidente arranca del material los átomos ligeros y los impulsa hacia adelante, donde son recogidos por el detector.

A diferencia del RBS, en que los átomos que llegan al detector son los mismos iones que inciden sobre la muestra, algunos sistemas de ERDA pueden necesitar discriminar entre iones incidentes que son dispersados hacia adelante y átomos ligeros que retroceden empujados por las colisiones con los iones. Cuando es necesario bloquear el paso de los iones incidentes dispersados se sitúa una hoja o lámina de un material adecuado (p. ej. *Mylar*) enfrente del detector, de tal modo que sólo los átomos ligeros pueden atravesarla y llegar hasta él, ya que los iones pesados experimentan una pérdida de energía considerablemente mayor al pasar a través de la lámina. Por tanto la energía observada en el detector vendrá dada aproximadamente por:

$$E_{obs} = E_r - f \cdot S_f \quad (2.3.2.)$$

donde  $S_f$  es la pérdida de energía media por frenado en la hoja de *Mylar* y  $f$  es su espesor.

De forma análoga a como ocurre en el RBS, si el choque que produce el retroceso del átomo de la muestra tiene lugar a una cierta profundidad en vez de justo en la superficie, la energía con que este átomo llega al detector será menor debido a la dispersión que tanto el ion incidente como el átomo que retrocede experimentan al atravesar un cierto espesor del material. Se puede calcular una escala en profundidad que permite relacionar la profundidad  $t$  a la que el ion ligero experimentó la colisión de retroceso con la energía observada  $E_{obs}$ . El resultado está dado por la ecuación:

$$t = (E_{obs} + f \cdot S_f - K E_1) / (S_1 / \sin \alpha + S_2 / \sin \beta), \quad (2.3.3.)$$

donde  $E_{obs} + f \cdot S_f$  es la energía que el átomo que retrocede tiene al abandonar la muestra,  $K E_1$  se definió en la ecuación 2.3.1 y es la energía con que estos mismos átomos retroceden cuando son dispersados justo en la superficie, y  $S_1$  y  $S_2$  son las secciones transversales de frenado para

el ion incidente y para el átomo dispersado, respectivamente. Normalmente  $S_2 \ll S_1$  y la escala en profundidad está determinada de manera predominante por la pérdida de energía del ion incidente.

La geometría del sistema (es decir, los valores de los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\varphi$ ) y los parámetros experimentales como energía y tipo de los iones incidentes pueden variar mucho de un sistema a otro. En un caso típico simple como podría ser por ejemplo la detección de  $^1\text{H}$  y  $^2\text{H}$  sobre una superficie de silicio, una configuración usual emplearía un haz de 3 MeV de iones  $^4\text{He}^+$  con el detector situado a un ángulo  $\varphi=30^\circ$  respecto al haz incidente. Usando estos valores y la ecuación 2.3.1 se obtiene que la energía de los átomos que retroceden empujados por los iones incidentes es 2 MeV para el  $^2\text{H}$  y 1.45 MeV para el  $^1\text{H}$ . La pérdida de energía de estas especies en 10  $\mu\text{m}$  de Mylar es de 300 a 400 keV, usando secciones transversales de frenado conocidas, lo que a partir de la ecuación 2.3.2 proporciona un valor de  $E_{obs}$  de 1.15 MeV para  $^1\text{H}$  y 1.6 MeV para  $^2\text{H}$ . Una lámina de 10  $\mu\text{m}$  de *Mylar* detiene por completo a los iones  $\text{He}^+$  de 2.6 MeV que sean dispersados hacia el detector, proporcionando por tanto una excelente discriminación en energía entre iones dispersados hacia delante y las diversas especies químicas más ligeras que retroceden empujadas por estos.

Cuando se quieren detectar elementos más pesados que el hidrógeno, se hace necesario un haz de iones de mayor masa que estos elementos. Para las láminas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  analizadas en cooperación con el HMI se utilizaron haces de  $^{86}\text{Kr}$  y  $^{129}\text{Xe}$ , con una energía de 120 MeV en el primer caso y 140 o 230 MeV en el segundo, y una dispersión típica (FWHM o *full width at half maximum*) de 100 keV respecto ese valor. El haz de  $^{86}\text{Kr}$  se utilizó en las primeras medidas, que sirvieron para probar las posibilidades del sistema experimental (que acababa de ser inaugurado) en el análisis de este tipo de material.<sup>15, 16</sup> El análisis comparativo entre ERDA y FTIR que se presenta en el capítulo 3º fue realizado con el haz de  $^{129}\text{Xe}$ . En el primer caso el ángulo de detección ( $\varphi$ ) fue de  $40^\circ$ , mientras que en el segundo fue de  $60^\circ$ . El ángulo de incidencia ( $\alpha$ ) se escoge normalmente como la mitad del ángulo de detección. El proceso de cálculo tuvo en cuenta los siguientes isótopos de cada elemento: isótopos 28, 29, 30 y 32 de Si; 14 y 15 de N; 1, 2 y 3 de H; 16, 17 y 18 de O. También se detectaron restos de C en algunas muestras.

Puesto que el ERDA se basa en la detección de átomos que son arrancados del material, es posible identificar la señal cada uno de ellos individualmente, obteniéndose espectros en energías separados. Esto constituye una diferencia respecto al RBS, en el que las señales correspondientes a los diversos constituyentes aparecen superpuestas. La figura 2.3.4

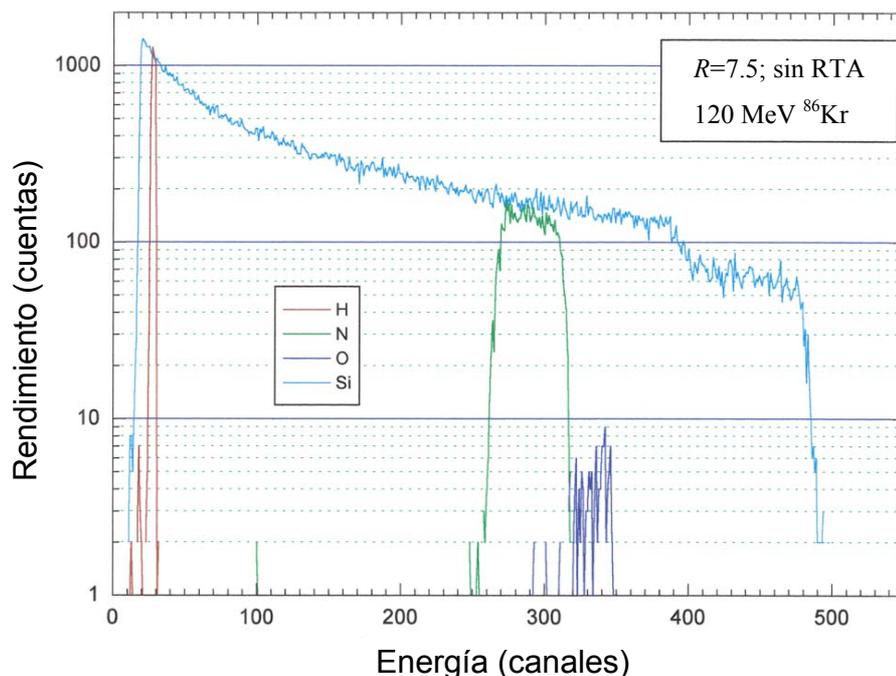


Figura 2.3.4. Espectro de ERDA de una muestra de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  depositada con  $R=7.5$  y no sometida a ningún proceso de RTA. Se observan las señales correspondientes a todos los elementos detectados, incluyendo una pequeña cantidad de oxígeno. La señal de silicio presenta dos bordes de subida: el primero en torno al canal 490, correspondiente a la señal de la muestra, y el segundo alrededor del canal 480, correspondiente a la oblea de Si que sirve de sustrato.

ilustra este aspecto mediante un espectro de ERDA de una de las primeras muestras analizadas (correspondiente a un valor de  $R$  de 7.5), y que incluye, además de los constituyentes esperados (Si, N, H), restos de contaminación de oxígeno.<sup>17</sup> La escala de energía puede transformarse en una escala de profundidad, dando el resultado que se muestra en la figura 2.3.5 para una lámina depositada con  $R=1.6$ . Ambos análisis están efectuados con un haz de  $^{86}\text{Kr}$  y a un ángulo de detección de  $40^\circ$ . La escala del eje de ordenadas representa número de sucesos detectados para cada valor de la energía.

El pronunciado borde de la señal de nitrógeno en el lado de bajas energías para el espectro de la figura 2.3.4 es indicativo de que la superficie y la intercara de la lámina son muy lisas. En los casos de superficies e intercaras rugosas los bordes de la señal son menos pronunciados, lo que dificulta la estimación del perfil de concentraciones de los constituyentes. El espectro de la figura 2.3.5 constituye un ejemplo de este fenómeno, en el que el borde poco pronunciado de la señal de nitrógeno se ha traducido en una cola hacia el interior del sustrato al convertir el espectro de energía en una distribución en profundidad. Este efecto introduce una complicación adicional en la interpretación de los espectros, siendo su causa más probable la mayor rugosidad superficial de las láminas depositadas con  $R=1.6$  comparadas con las de  $R=7.5$ . Éste es uno de los motivos por los que el análisis de

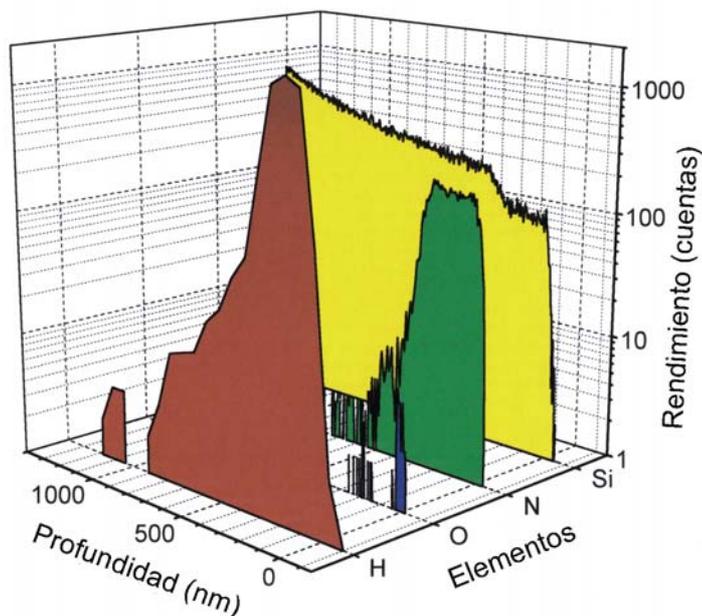


Figura 2.3.5. Análisis de composición en función de la profundidad para una muestra de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  depositada con  $R=1.6$ . Asumiendo una densidad de  $3.44 \text{ g/cm}^3$  el espesor resulta ser de  $236 \pm 5 \text{ nm}$ , en buen acuerdo con el valor de  $220 \text{ nm}$  obtenido con un *perfilómetro* Dektak. El ajuste y simulación de estos espectros resulta en una concentración atómica relativa de hidrógeno del  $13.9 \pm 0.5 \%$ . La prolongación de la señal de N hacia el sustrato es debida a un efecto introducido por la rugosidad de la lámina en el correspondiente espectro en energía. La señal de oxígeno se limita a la superficie de la muestra, al contrario que en el caso  $R=7.5$  (figura 2.3.4) en que presenta una distribución en profundidad.

composición mediante ERDA del capítulo 3º se realizará sólo con láminas ricas en nitrógeno ( $R=7.5$ ).

Para la identificación de cada uno de los elementos que son impulsados hacia el detector pueden emplearse diversos sistemas experimentales, siendo la técnica del tiempo de vuelo (*time of flight* o TOF-ERDA)<sup>18</sup> la que permite una mejor resolución en energías o en masas. En esta técnica se mide el tiempo  $t$  que el átomo arrancado del material tarda en recorrer una distancia fijada entre dos detectores, y seguidamente y de una manera independiente se mide su energía  $E$  al incidir sobre un detector de silicio. Esto permite la identificación directa de su masa usando la proporcionalidad  $M \propto Et^2$ . El sistema de ERDA del ISL-HMI es de este tipo. El tiempo de vuelo se mide con dos detectores convencionales basados en el efecto de emisión de electrones por una fina lámina al ser atravesada por el átomo. El detector de inicio está orientado a  $45^\circ$  respecto a la dirección del átomo, y tras él y a una distancia de  $115 \text{ cm}$  se encuentra el detector de detención. A continuación está situado el dispositivo que lleva a cabo la medición de la energía de los retrocesos, consistente en un detector de silicio dividido en 24 franjas verticales para permitir la corrección de la variación angular del factor cinemático. Esto proporciona una información posicional adicional, de

forma que la energía de cada retroceso detectado puede ser corregida a un solo ángulo de dispersión.

El área del detector de silicio es el factor que limita el ángulo sólido de detección de todo el montaje. El detector usado en las medidas que se presentarán en el capítulo siguiente proporcionó un ángulo sólido de 0.4 msr. Debido a un recubrimiento especial de las delgadas láminas de los detectores de tiempo de vuelo ( $\approx 40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) se consiguen unas buenas eficiencias de detección incluso para hidrógeno y helio (60 % y 90 % respectivamente). Para todos los demás elementos, que son más pesados, la probabilidad de detección es del 100 %. La obtención de valores absolutos de concentración de los componentes de la muestra es posible gracias a la instalación de un monitor no interceptivo de corriente del haz, situado enfrente de la cámara de dispersión.<sup>19</sup> Las diversas fuentes de iones del ISL pueden producir y acelerar una gran variedad de iones desde helio a xenón, con energías de hasta varios MeV/u, lo que permite incluso la determinación de la distribución de los elementos más pesados hasta una profundidad de varios micrómetros. El error más significativo es el introducido por la medida de energía del detector de silicio, que es del orden del 2 %.

Además el sistema dispone de un detector adicional TOF más corto para medidas de calibración. Éste consiste en un pequeño detector de silicio estándar a una distancia de 48 cm de la muestra. Como señal de inicio se usa la señal de radiofrecuencia del acelerador que suministra al experimento con un haz pulsado de 0.5 ns de duración y separación entre pulsos variable. El detector de silicio proporciona la señal de detención y además la medida de energía. A partir de esta energía y el tiempo que la partícula tarda en recorrer la distancia fijada por el sistema de TOF se calcula la masa del átomo y se puede identificar el elemento. Como este sistema no utiliza placas de inicio y detención para medir el tiempo de vuelo, todos los átomos llegan al detector sin ser interceptados y por tanto la eficiencia es del 100 % para todos los átomos incluyendo hidrógeno y helio.

### 2.3.3. Energy Dispersive X-Rays analysis (EDX).

El análisis de los rayos X emitidos por una sustancia al ser bombardeada por un haz de electrones permite la identificación de los elementos presentes en ella, porque la frecuencia de la radiación característica de rayos X es una función del número atómico del elemento que la emite.<sup>20</sup> Cuando el análisis de los rayos X se lleva a cabo mediante un espectrómetro de dispersión en energía (EDS) la técnica recibe el nombre de EDX, para distinguirla de la otra posibilidad consistente en el análisis por dispersión en número de onda. Las medidas que se incluyen en esta tesis fueron realizadas por la Dra. I. Sieber en el departamento de

dispositivos fotovoltaicos del Instituto Hahn-Meitner. El estudio se realizó conjuntamente con las medidas de RBS, ya que el uso combinado de ambas técnicas permite compensar en cierto modo los errores sistemáticos introducidos por cada una de ellas.<sup>8</sup>

Los rayos X característicos se producen durante las transiciones electrónicas que siguen a la emisión de un electrón interno del átomo a causa de la interacción con un haz de electrones de alta energía. En el proceso de relajación ocurren transiciones de electrones de una capa a otra, y la energía que contiene el átomo excitado puede ser emitida en forma de un fotón de energía electromagnética. La energía de este fotón es igual a la diferencia en energía entre las capas involucradas en la transición, que en el caso de las capas más internas (*K*, *L*, *M*) se encuentra en el rango de energía de los rayos X.

El instrumento que se utiliza para este análisis de composición se denomina microsonda electrónica, y se utiliza habitualmente junto con un microscopio electrónico de barrido (SEM), haciendo uso del haz de electrones de éste. Consiste en un cañón de electrones seguido de una óptica electrónica que condensa el haz para formar una sonda de un diámetro entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$  sobre la muestra. Dado que los electrones producen rayos X en un volumen que a menudo excede 1  $\mu\text{m}$  de diámetro y de profundidad, es normalmente innecesario usar sondas de muy pequeño diámetro. La observación simultánea de la superficie con el SEM permite elegir el punto exacto donde se desea realizar el análisis.

El microanálisis electrónico consta de dos pasos: en primer lugar la identificación de los elementos presentes a partir de la energía de los rayos X emitidos (análisis cualitativo), y en segundo lugar la determinación cuantitativa de la composición química. Para ésta última existen diversos procedimientos, todos los cuales necesitan un estándar de composición conocida que contenga los elementos que se quieren analizar. Estos métodos tienen en común que se basan en la comparación de la intensidad de una línea característica de un elemento dado, emitida por la muestra bajo unas condiciones determinadas de bombardeo electrónico, y la intensidad de esa misma radiación característica emitida por el estándar de referencia bajo las mismas condiciones. El cociente de las dos lecturas es proporcional a la concentración en masa del elemento en la región analizada. En la práctica este cociente tiene que ser corregido de numerosos factores que afectan a la medida, tales como diferencias entre la muestra y el estándar en la densidad, sección transversal de ionización, variación media de energía de un electrón al atravesar una distancia dentro del sólido, y el efecto de retrodispersión de electrones.

En los resultados que se presentarán en el capítulo 3º, el análisis mediante EDX fue realizado con un haz de 5 kV y comparando con una muestra de referencia de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Los

espectros de EDX fueron calculados siguiendo el llamado método *Proza*<sup>21</sup> e incluyendo una corrección que tiene en cuenta el espesor de las láminas (debido a que el volumen del que proceden los rayos X puede ser más profundo que el espesor de la muestra, parte de la señal proviene del sustrato de silicio y puede falsear el resultado si no se toma en consideración). En los resultados de EDX el error estadístico de la determinación de la concentración de cada elemento fue de un 0.3 %.<sup>9</sup>

#### **2.4. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE ENLACES POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).**

Los espectros de absorción en el infrarrojo (IR) que se analizarán en los capítulos 3º y 4º fueron registrados con un espectrofotómetro Nicolet 5PC FTIR, cuya utilización fue facilitada por el Dr. E. Iborra de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Telecomunicaciones de la Universidad Politécnica de Madrid. Además se realizó un estudio de la influencia del haz de iones de las medidas de ERDA sobre la composición y estructura de enlaces de la zona afectada por el bombardeo iónico, para lo cual fue necesario emplear un microscopio de FTIR que es capaz de registrar el espectro de infrarrojo en puntos concretos a una escala microscópica. Este microscopio funcionaba acoplado a un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 2000 y las medidas fueron realizadas por el Dr. G. Ellis en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC.

La espectroscopia vibracional en el infrarrojo se basa en detectar la absorción de luz en el rango del infrarrojo medio producida por las vibraciones de los enlaces atómicos. Cada tipo de enlace absorbe energía en unas frecuencias características que dependen del modo vibracional y del entorno químico. Por tanto la posición de las bandas de absorción en el infrarrojo pueden servir para identificar los enlaces, determinar su estructura y estimar su concentración.<sup>22</sup>

La técnica FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) utiliza un interferómetro de Michelson para sustituir la dispersión en frecuencias, característica de la espectroscopia clásica, por la obtención de un interferograma en función de una coordenada espacial o temporal que describe la variación de un camino óptico. El proceso de la transformada de Fourier sirve entonces para pasar del dominio del tiempo al de la frecuencia y reconstruir el espectro a partir del interferograma.

La figura 2.4.1 ilustra el fundamento de la espectroscopia de transformada de Fourier. El componente esencial de un interferómetro es un sistema para dividir un haz de radiación en dos mitades y luego recombinar los dos rayos después de introducir una diferencia de camino óptico

entre ellos. Tras recombinarse el rayo continúa su recorrido pasando a través de la muestra hacia el detector. La división del rayo se realiza con un divisor de haz que transmite y refleja aproximadamente el 50 % de la luz que le llega. Una de las mitades del haz se refleja a continuación en un espejo fijo mientras que la otra mitad se dirige a un espejo que puede moverse para introducir una diferencia de camino óptico. Cuando los rayos se recombinan se obtiene un patrón de interferencia a medida que la diferencia de camino óptico varía.

Para una sola frecuencia el patrón de interferencia sería una función senoidal con máximos en los puntos en los que los dos rayos están exactamente en fase y mínimos cuando están en oposición de fase. Es decir, que conforme el espejo se mueve haciendo que los rayos pasen por puntos de fase y contrafase la señal recibida en el detector varía produciendo una sinusoide. En el caso de una fuente de luz con un amplia banda de frecuencias, el patrón de interferencia es la suma de todas las funciones senoidales correspondientes a todas las frecuencias presentes. Este interferograma consiste en una señal intensa en el punto donde la diferencia de camino óptico es cero, disminuyendo rápidamente en intensidad hacia cada uno de los lados, como se muestra en la figura 2.4.2. El espectro de intensidad en función de la frecuencia puede ser obtenido a partir del interferograma mediante el proceso matemático de la transformada de Fourier. Cuando no hay ninguna muestra en el camino del haz, el resultado es un espectro cuya forma es característica del divisor de haz y de la fuente de luz. Normalmente el

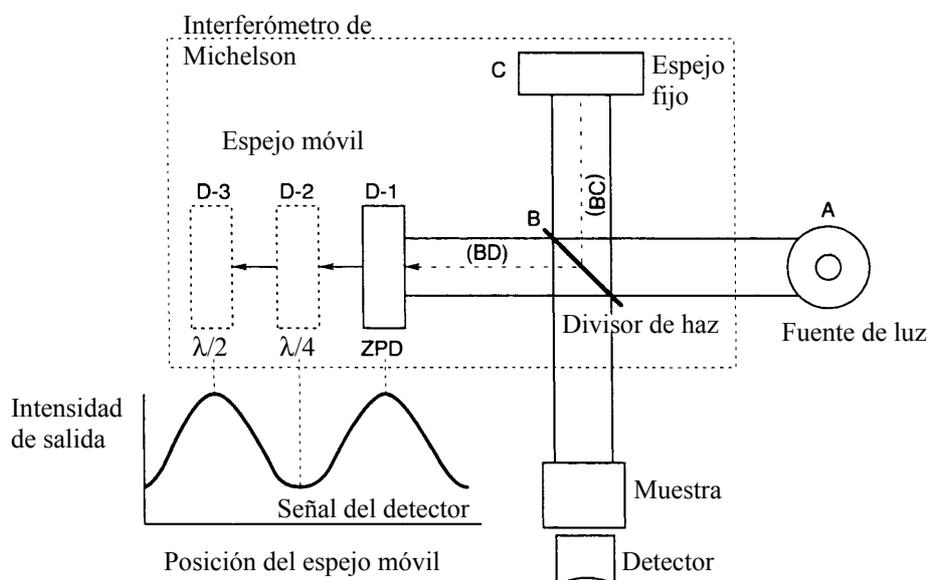


Figura 2.4.1. Esquema de un interferómetro de Michelson. Cuando los espejos C y D están a la misma distancia del divisor de haz los dos haces reflejados pasan a través de exactamente el mismo camino óptico y consecuentemente están totalmente en fase ( $BC=BD$ ). La intensidad de la señal resultante se encuentra en su máximo. Este punto se denomina punto de diferencia nula (ZPD, *zero path difference*). Cuando el espejo D se desplaza, la señal resultante para una luz monocromática es una sinusoide, como se muestra en la figura.

interferómetro opera almacenando primero este espectro de fondo y a continuación restándolo del espectro registrado con la muestra.

En principio un interferómetro bien diseñado tiene varias ventajas básicas frente a un instrumento clásico dispersivo. La llamada ventaja múltiplex o ventaja Fellgett consiste en que todas las frecuencias son medidas simultáneamente en el interferómetro, mientras que tienen que ser medidas consecutivamente en un espectrómetro dispersivo. Por tanto un espectro completo puede ser obtenido muy rápidamente y se puede hacer la media de muchas medidas en el mismo tiempo que un espectrómetro dispersivo tarda en hacer una sola. La ventaja Jacquinot consiste en que, dada una resolución, el flujo de energía a través del interferómetro puede ser más alto que en un espectrómetro dispersivo, donde está restringido por las rendijas de salida que limitan el tamaño del haz y su ancho de banda. En combinación con la ventaja múltiplex esto conduce a una de las características más importantes de un espectrómetro FTIR, que es su capacidad de conseguir la misma relación señal ruido que un espectrómetro dispersivo en un tiempo mucho más corto. Por último la ventaja Connes consiste en que la escala de frecuencias de un interferómetro se obtiene a partir de un láser de Helio-Neón que actúa como una referencia interna en cada barrido. La frecuencia de este láser se conoce con una gran precisión y es muy estable. Por tanto la calibración de la escala de frecuencias de un interferómetro es mucho más precisa y tiene mucha más estabilidad a largo plazo que la calibración de instrumentos dispersivos.

En la figura 2.4.3 se pueden ver todos los componentes del banco óptico de un espectrofotómetro. El divisor de haz más usado en los interferómetros de FTIR es una placa de KBr con un recubrimiento de germanio que refleja y transmite aproximadamente el 50% de la luz.. La detección de la luz infrarroja en un espectrofotómetro se hace usualmente con

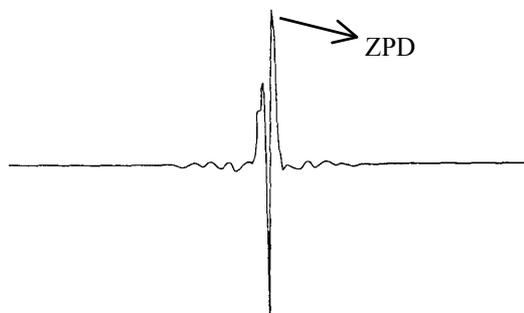


Figura 2.4.2. Ejemplo de un interferograma: intensidad de luz recibida por el detector frente a una coordenada temporal o espacial (desplazamiento del espejo). La máxima intensidad ocurre para el punto de nula diferencia de caminos ópticos (ZPD).

un detector DTGS (sulfuro de triglicina deuterado). Éste es un dispositivo pirolítico que opera a temperatura ambiente. Para ciertas aplicaciones (como las de microscopía FTIR) que pueden requerir mayor sensibilidad, se usa un detector MCT (teluro de cadmio mercurio), que es un dispositivo fotoconductor que trabaja a temperatura de nitrógeno líquido. Los detectores MCT no pueden trabajar con toda la energía del haz completo (se saturan), por lo que pueden requerir un atenuador cuando se usen con muestras muy transparentes.

La señal debe ser muestreada a intervalos precisos correspondientes a incrementos iguales en la diferencia de camino óptico. Para poder promediar la señal de sucesivos interferogramas, estos deben ser medidos en exactamente los mismos puntos, lo que se logra usando el láser de He-Ne como referencia. La luz monocromática del láser (de 632.8 nm de longitud de onda) atraviesa el mismo camino óptico que el haz infrarrojo. Un detector distinto mide el interferograma producido por el láser, dando una señal sinusoidal con máximos separados por la longitud de onda de éste. Esta señal se usa para disparar el muestreo de la señal infrarroja de una forma muy reproducible.

La resolución del espectro final depende de la máxima diferencia de caminos ópticos

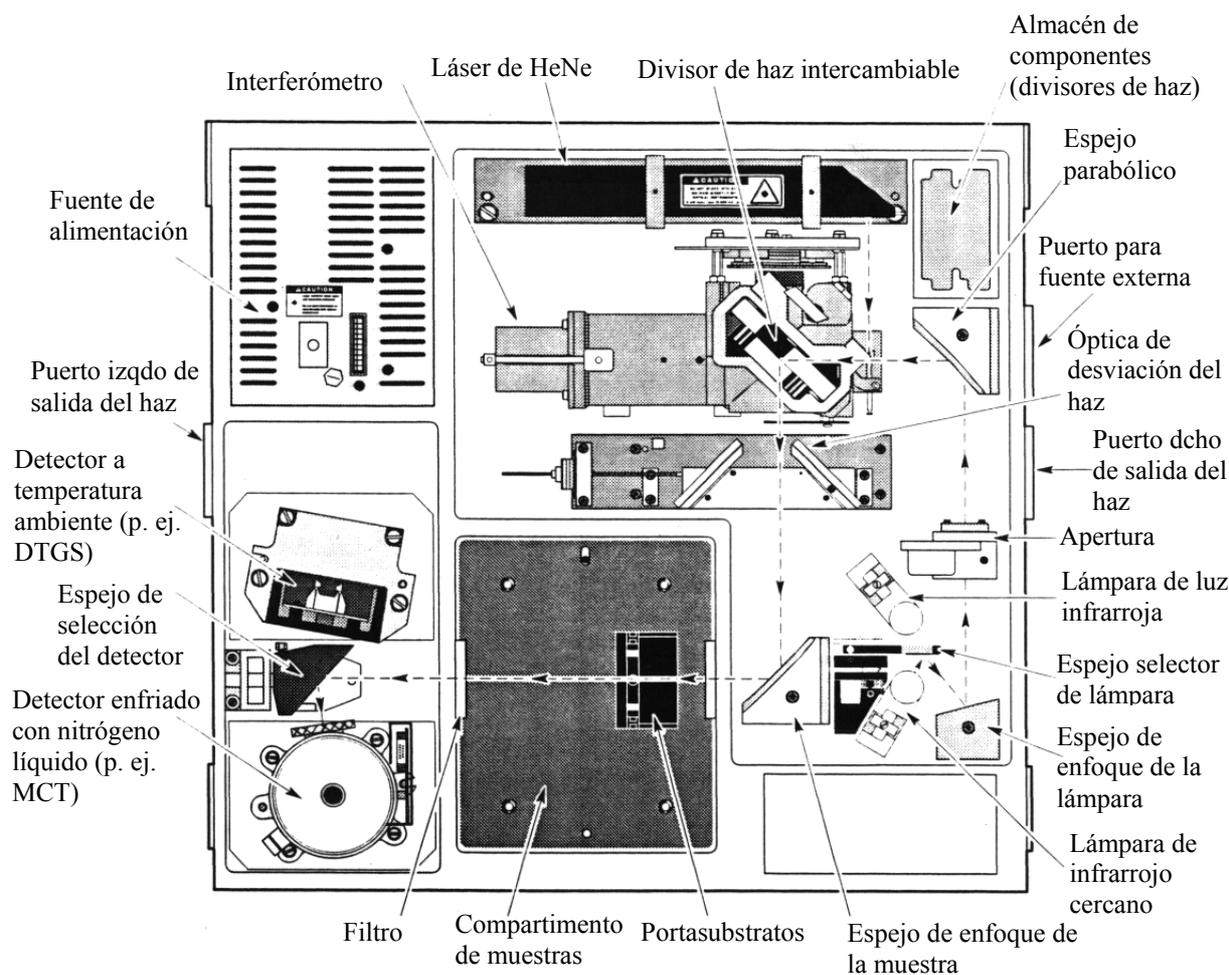


Figura 2.4.3. Diagrama del banco óptico de un espectrofotómetro de FTIR.

en el interferograma (la distancia que se mueve el espejo). Cada frecuencia contribuye al interferograma con una onda cosenoidal cuya separación entre máximos es igual a su longitud de onda. La transformada de Fourier analiza el interferograma como una suma de aquellas frecuencias cuya contribución se ajusta a un número entero de semiciclos dentro de la longitud del interferograma. Dos frecuencias adyacentes se distinguirán si el número de semiciclos de cada una de ellas en el interferograma difiere en 1. La mayor parte de las bandas de absorción en el IR de materiales de estado sólido son más anchas que la resolución por defecto habitual de los espectrofotómetros, típicamente  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Dado que aumentar la resolución significa que el espejo tendrá que moverse una mayor longitud y posiblemente requerir una reducción de la apertura Jacquinot (y por tanto del nivel de energía), es deseable usualmente tomar los espectros a una resolución baja. Las medidas en esta tesis fueron tomadas con una resolución de  $16 \text{ cm}^{-1}$ .

Para evitar distorsiones en la medida de un espectro, el interferograma debe ser medido hasta una diferencia de camino óptico en la que la contribución de la banda más estrecha en la que estemos interesados haya decaído a un valor insignificante. Si esta condición no se cumple la línea es ensanchada y aparecen oscilaciones o lóbulos laterales en la línea de base a cada lado del pico, que son consecuencia de que el interferograma ha sido cortado en vez de caer naturalmente a cero. Este efecto se puede reducir multiplicando el interferograma por una función que tienda a cero en la máxima diferencia de camino óptico. Este proceso se denomina apodización. Se pueden usar diversas funciones de apodización que dan distintos compromisos entre ensanchamiento de las líneas y reducción de lóbulos laterales. Además, la apodización generalmente reduce el ruido en el espectro. Este ruido proviene principalmente del detector y afecta por igual a todos los puntos del espectro. Puesto que la información espectral disminuye conforme la diferencia de camino óptico aumenta, la apodización reduce la contribución de aquellos puntos del interferograma donde la relación señal ruido es más pequeña.

Las bandas o líneas de absorción en el IR que se han podido encontrar descritas en la literatura científica para el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  se resumen en la tabla 2.4.1, y en la figura 2.4.4 se ilustra como ejemplo el espectro de una muestra depositada con  $R=1$  ( $x=0.97$ ) y otra con  $R=7.5$  ( $x=1.55$ ). Los enlaces Si-N presentan una banda de absorción característica en el IR en una energía correspondiente a un número de onda en torno a  $850 \text{ cm}^{-1}$ . La energía absorbida a esta frecuencia se transforma en energía de vibración de los átomos del grupo Si-N en forma de alargamiento y estrechamiento del enlace, recibiendo por ello el nombre de modo *stretching* de vibración. El número de onda exacto al que se produce la absorción depende de la fuerza

Tabla 2.4.1. Bandas de absorción en el infrarrojo del $\text{SiN}_x\text{:H}$		
Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación	Actividad IR
430-490	Si breathing, <sup>23</sup> también $\text{NSi}_3$ stretching simétrico. <sup>24, 25</sup>	débil
630-650	SiH wagging. <sup>26</sup>	
750-765	$\text{Si}_2\text{-N-SiSi}_3$ stretching (SiN aislado). <sup>26</sup>	débil
830-890	$\text{NSi}_3$ stretching asimétrico. <sup>24, 25, 27, 28</sup>	fuerte
840	N-SiH, N-SiSi <sub>n</sub> (n=1-2), N-SiSi <sub>3</sub> stretching. <sup>26</sup>	
960	N-SiN <sub>3</sub> , N <sub>n</sub> -SiH, <sup>26</sup> Si-NH-Si	
970	ND bending. <sup>27</sup>	fuerte
1020	H-SiN <sub>3</sub> stretching. <sup>29</sup>	
1150-1180	NH bending. <sup>24, 25, 27, 29-31</sup>	fuerte
1540	NH <sub>2</sub> bending. <sup>24, 25, 29-31</sup>	
2080-2100	SiH <sub>2</sub> , SiH stretching en grupos (clusters). <sup>30, 32</sup>	
2100-2150	$\text{HSiN}_2\text{Si}$ , $\text{H}_2\text{SiNSi}$ stretching. <sup>28, 30, 32, 33</sup>	media
2150-2180	$\text{H}_2\text{SiN}_2$ , $\text{HSiN}_3$ stretching. <sup>28, 30, 32, 33</sup>	
2480	ND stretching. <sup>27</sup>	media
3335-3340	NH stretching. <sup>24, 25, 27, 29-31</sup>	media
3450	NH <sub>2</sub> stretching. <sup>24, 25, 29-31</sup>	

del enlace y de los factores que pueden influenciarla, tales como el ángulo y la longitud del enlace. Por eso la anchura de la banda de absorción a mitad de su altura (FWHM, *full width at half maximum*) es indicativa del grado de desorden en la estructura de la lámina, ya que es una

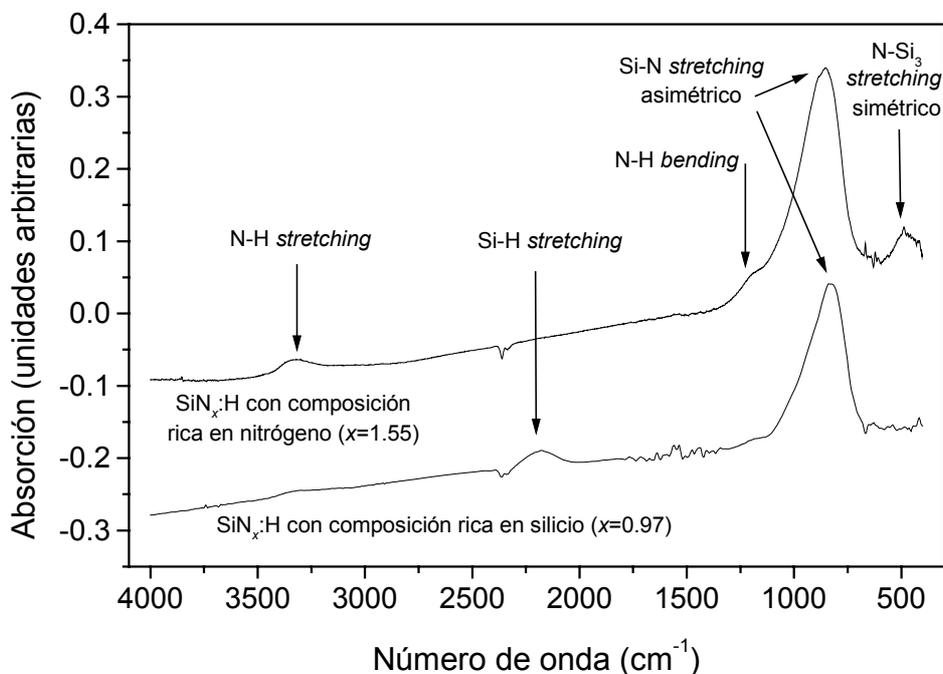


Figura 2.4.4. Comparación de los espectros de absorción en el infrarrojo de dos tipos de muestras estudiadas en esta tesis. El espectro inferior corresponde a  $\text{SiN}_x\text{:H}$  depositado con una relación de flujos de  $R=1$  y tiene una composición rica en silicio, mientras que el espectro de la parte superior es de una muestra crecida con  $R=7.5$  y presenta el espectro característico de una composición rica en nitrógeno.

medida indirecta de la dispersión en el rango de valores de los ángulos de enlace de los grupos N-Si-N. Los resultados de este parámetro se discutirán en el capítulo 5º junto con los de las propiedades ópticas, para compararlos con la pendiente del borde de absorción óptica y los coeficientes que la cuantifican: parámetro de Tauc y energía de Urbach.<sup>34</sup> La carencia de orden a larga distancia en la red de un sólido amorfo es lo que determina que la pendiente del borde de absorción no sea abrupta, y de ahí el interés de compararla con la dispersión de ángulos de enlace.<sup>10</sup>

## **2.5. ESPECTROSCOPIA EN EL ULTRAVIOLETA-VISIBLE-INFRAERROJO CERCANO (UV-VIS-NIR) PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE ABSORCIÓN ÓPTICA.**

El análisis de las propiedades ópticas de las láminas de SiN<sub>x</sub>:H fue realizado mediante espectroscopia de transmisión y reflexión en el rango espectral de 190 a 2500 nm, es decir, desde el ultravioleta al infrarrojo próximo. Las medidas se realizaron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 9 situado en el Instituto de Energías Renovables (IER) del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), y cuya utilización fue facilitada por los doctores J. Cárabe y J. Gandía. Este instrumento es de tipo dispersivo de doble haz y dispone de dos fuentes de luz: una lámpara para el rango del visible e infrarrojo cercano y otra para el ultravioleta. La figura 2.5.1 muestra un esquema óptico del sistema. La señal que se registra es el cociente entre las lecturas del detector para los dos haces o canales, que llamaremos canal de referencia y canal de medida. La muestra se sitúa en el canal de medida, mientras que el haz de referencia pasa sólo a través del aire. La luz procedente de la fuente de iluminación que esté actuando experimenta una dispersión espacial en las componentes de su rango espectral al pasar por una red de difracción. Durante la medida un motor eléctrico modifica la orientación de la red para cambiar de una manera continua la componente espectral que se hace pasar por la muestra.

Antes de hacer la medida es necesario tomar un espectro de fondo que permite realizar la asociación entre niveles de señal del detector (cociente entre la intensidad de luz detectada en ambos canales) y porcentaje de transmisión o reflexión. En el caso del espectro de transmisión este fondo se realiza sin poner nada en el lugar de la muestra, de modo que el instrumento asignará un nivel de 100 % de transmisión a la señal que registre durante la medida del fondo, de tal forma que cuando a continuación se toma el espectro de la muestra el

porcentaje de transmisión  $T(\lambda)$  se obtiene como el cociente de la señal detectada respecto a la que se obtuvo para el fondo en cada valor de longitud de onda ( $\lambda$ ).

Para las medidas del espectro de reflexión, el espectrofotómetro dispone de dos accesorios que permiten medir reflexión difusa o reflexión especular. La reflexión difusa se obtiene mediante una esfera integradora que recoge la luz reflejada por la muestra de forma difusa en todas direcciones, mientras que para la reflexión especular se utiliza un accesorio que sólo recoge la luz que sale reflejada en el mismo ángulo que el haz incidente. Las medidas del espectro por reflexión requieren el uso de un patrón de referencia calibrado que permita al programa informático que controla la medida obtener el porcentaje de luz reflejada a partir de la intensidad de la luz que llega al detector.<sup>35</sup> Para ello el espectro de fondo se adquiere con el patrón de referencia situado en lugar de la muestra en el accesorio correspondiente según se vaya a medir reflexión especular o difusa. La instrumentación asocia entonces los niveles de señal registrados con la curva de reflectancia que tiene almacenada

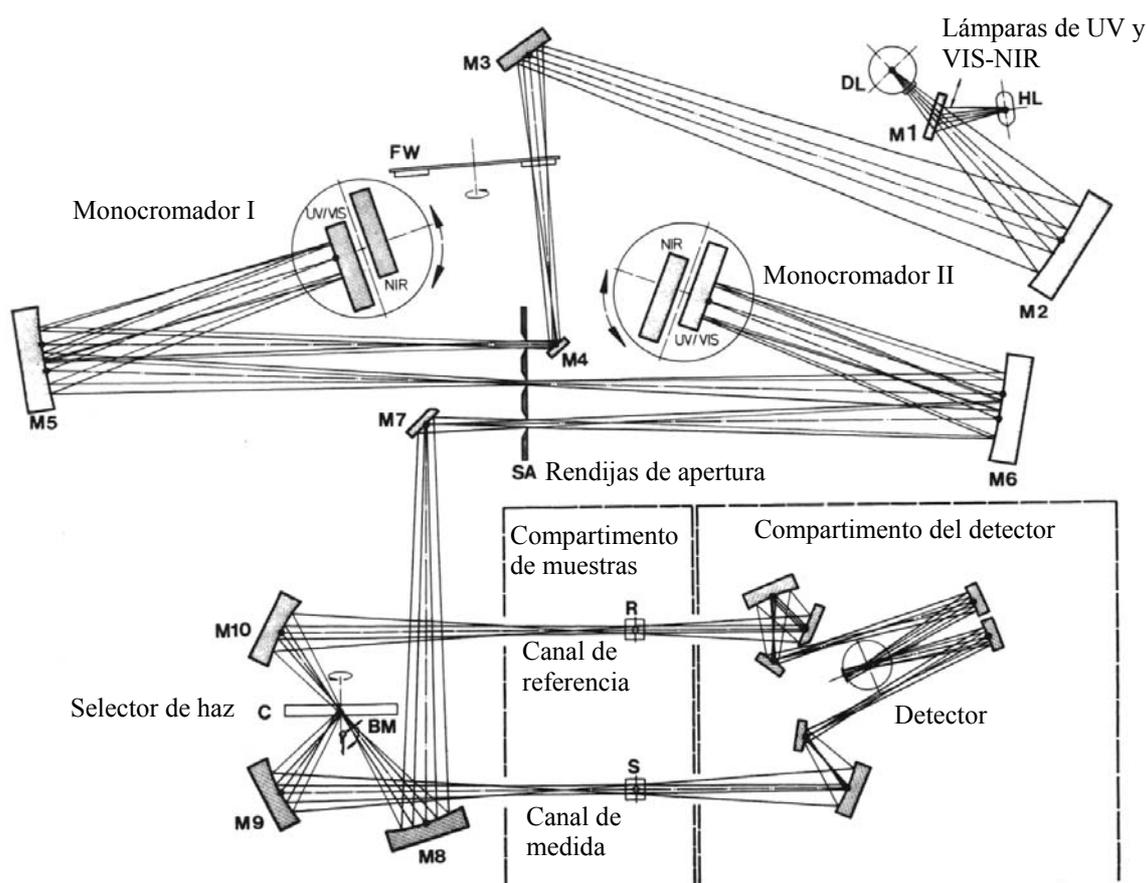


Figura 2.5.1. Diagrama del sistema óptico del espectrómetro Lambda 9. La luz de la lámpara seleccionada pasa a través de dos monocromadores de red de difracción. Las rendijas de apertura seleccionan el tamaño y el ancho de banda del haz. Por último un obturador-modulador hace pasar el haz alternativamente por los canales de medida y de referencia.

como calibración de ese patrón. Durante la adquisición del espectro de la muestra el tanto por ciento de reflexión  $R(\lambda)$  se obtiene como el cociente del nivel de señal medida para la muestra respecto a la señal correspondiente durante la toma del fondo multiplicado por la curva de reflectancia calibrada del patrón de referencia.

La calibración de un patrón de referencia es distinta si con él se mide reflexión difusa o especular. Los patrones de reflexión difusa de los que dispone el equipo del IER no estaban calibrados en la región del ultravioleta, y para caracterizar el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  es fundamental llegar a esta zona del espectro, pues es en ella donde se produce el borde de absorción óptica. Las dificultades experimentales que entraña la calibración de un patrón de reflexión difusa hasta una longitud de onda de 190 nm nos hicieron decidimos por medir reflexión especular en vez de difusa, para lo cual sí que disponíamos de un patrón calibrado en todo el rango espectral de 190 a 2500 nm. La dificultad experimental que hubo que resolver en este caso fue la fabricación de una pieza de adaptación para poder colocar nuestras muestras en el accesorio de reflexión especular.

Las muestras de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  para estas medidas se realizaron sobre sustratos de cuarzo tipo *suprasil* que son transparentes en la región de interés del ultravioleta. La forma característica de los espectros de transmisión y reflexión se muestra en la figura 2.5.2. En la zona transparente del espectro se observan las oscilaciones que resultan de las interferencias producidas por el fenómeno de múltiples reflexiones en la intercara entre la lámina y el sustrato. A partir de las medidas de  $T(\lambda)$  y  $R(\lambda)$  calculamos el índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ) mediante un método desarrollado por el Dr. J. L. Hernández-Rojas<sup>36, 37</sup> que consiste en resolver las ecuaciones que relacionan la transmitancia  $T(\lambda)$  y reflectancia  $R(\lambda)$  con  $n$  y  $k$ , teniendo como parámetro el espesor de la lámina ( $d$ ) y como variable independiente la longitud de onda ( $\lambda$ ) Estas ecuaciones tienen la siguiente forma:

$$\frac{1+R}{T} = \frac{(n_0^2 + n_1^2 + k_1^2)A + (n_0^2 - n_1^2 - k_1^2)B}{16n_0^2(n_1^2 + k_1^2)n_2^2} \quad (2.5.1.)$$

$$\frac{1-R}{T} = \frac{n_1C + k_1D}{8n_0(n_1^2 + k_1^2)n_2^2}, \quad (2.5.2.)$$

donde  $n_1$  y  $k_1$  son el índice de refracción y el coeficiente de extinción de la lámina,  $n_2$  el índice de refracción del sustrato y  $n_0$  el del aire. Los coeficientes A, B, C y D son así mismo funciones de estos parámetros, del espesor de la lámina y de un factor experimental llamado factor de coherencia (C.F.) que tiene en cuenta la pérdida parcial de coherencia de la luz a causa de las rugosidades de la superficie e inhomogeneidades de la lámina.<sup>36, 37</sup> Debido a la

rugosidad superficial, o a la carencia de uniformidad de  $n$  y  $\alpha$ , los rayos de luz que se reflejan internamente en la intercara entre el substrato y la lámina tienen una diferencia aleatoria en su camino óptico. Cuando  $C.F.$  vale 1 se entiende que la interferencia es plenamente coherente y por tanto esos efectos no están presentes, mientras que cuando  $C.F.<1$  la multiplicación por este factor de los términos que contienen funciones sinusoidales del espesor óptico  $n_1 \cdot d_1$  permite conseguir una curva de dispersión del índice de refracción suave y continua.

Dados unos valores experimentales de  $R$  y  $T$  en función de  $\lambda$  el procedimiento de cálculo se basa en resolver el sistema de ecuaciones siguiente:

$$f_1(n_1, k_1) \equiv \left[ \frac{1-R}{T} \right]_{CALC} - \left[ \frac{1-R}{T} \right]_{EXP} = 0 \quad (2.5.3.)$$

$$f_2(n_1, k_1) \equiv \left[ \frac{1+R}{T} \right]_{CALC} - \left[ \frac{1+R}{T} \right]_{EXP} = 0, \quad (2.5.4.)$$

donde los subíndices  $EXP$  y  $CALC$  hacen referencia a los valores medidos de forma experimental y calculados con la expresión teórica, respectivamente. Este sistema se resuelve para cada valor de  $\lambda$  del conjunto de datos experimentales mediante el método de Newton, siendo conocidos el índice de refracción del substrato y del aire, y obteniéndose múltiples soluciones de  $n$  (índice de refracción de la lámina) para cada valor de  $\lambda$ . Por tanto se hace necesario limitar el rango de valores de  $n$  a un intervalo y elegir la solución que pueda considerarse con sentido físico, tal como se describe a continuación. Para la realización de los cálculos se utilizó un programa de análisis de constantes ópticas desarrollado por el Dr. J.

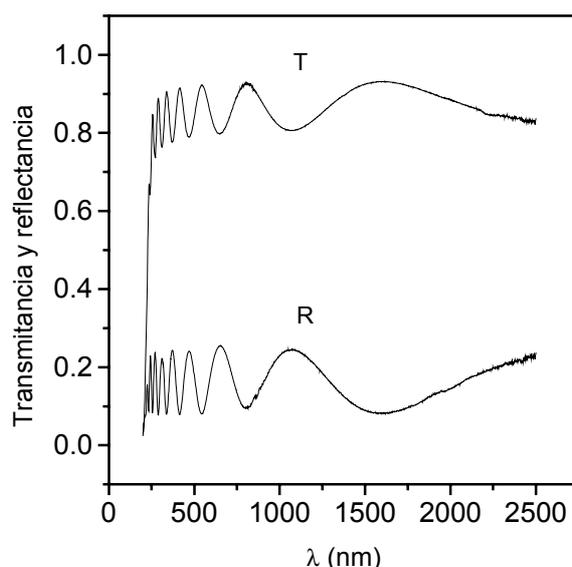


Figura 2.5.2. Transmittancia y reflectancia en función de la longitud de onda para una muestra con  $x=1.55$  no sometida a tratamiento térmico.

Gandía del IER, que implementa entre otros el método de Hernández-Rojas. El procedimiento consiste en introducir un valor de prueba del espesor óptico  $d$  y del factor de coherencia en las ecuaciones, de modo que se obtiene un conjunto de valores de  $n$  como función de  $\lambda$  dentro del intervalo que se ha elegido. Estos valores del índice de refracción pueden entonces ser ajustados a distintas leyes de dispersión. En nuestro caso elegimos siempre una ley de dispersión de Cauchy. A continuación el parámetro  $d$  puede ser variado de una forma manual o automática hasta que se obtenga el mejor ajuste posible de  $n$  frente a  $\lambda$ . El mismo procedimiento puede seguirse con el factor de coherencia empezando con un valor unidad. En el caso de las láminas analizadas en este estudio se encontró que el mejor valor del parámetro  $C.F.$  es 1 o muy próximo a 1, lo que es indicativo del elevado grado de homogeneidad de la lámina y la buena calidad de la intercara que se logra con la técnica de depósito de ECR-CVD. El valor de  $d$  que proporciona el mejor ajuste es el espesor de la muestra y el coeficiente de absorción  $\alpha$  se calcula de los correspondientes valores de  $k$  como  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ .

Con el objetivo de comprobar la validez del método se hicieron medidas adicionales en colaboración con el Dr. E. Márquez del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Cádiz.<sup>38</sup> En este caso se midió sólo el espectro de transmisión con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 19 y calculamos  $n$  y  $k$  por un método basado en el de Swanepoel.<sup>39, 40</sup> En este cálculo se consideran los máximos y mínimos del espectro de transmisión en la región de absorción débil y media y se determinan las dos envolventes de los extremos de las franjas de interferencia mediante un procedimiento de interpolación que usa parábolas de eje horizontal para encontrar el punto en la envolvente opuesta con la misma longitud de onda para cada máximo y mínimo. Para cada conjunto de tres máximos y mínimos consecutivos se realiza una interpolación parabólica para obtener un punto en la envolvente opuesta cuya transmitancia esté comprendida entre las transmitancias de sus dos extremos adyacentes. Seguidamente, las fórmulas que relacionan la transmitancia en los máximos y mínimos con el índice de refracción y el espesor de la lámina se utilizan para cada pareja de puntos (experimental y calculado) con la misma longitud de onda para obtener el correspondiente índice de refracción y un valor medio del espesor. Los índices de refracción se ajustan entonces a una ley de dispersión de Wemple-DiDomenico<sup>41</sup> de manera que se extienden a todo el rango de longitudes de onda del espectro. Con estos valores del índice de refracción y el espesor se puede calcular el coeficiente de absorción en los máximos, mínimos y puntos de inflexión del espectro de transmisión.

## 2.6. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE DEFECTOS MEDIANTE RESONANCIA DE ESPÍN ELECTRÓNICO.

La densidad de enlaces no saturados de silicio en el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  fue medida mediante la técnica de resonancia de espín electrónico (ESR), también llamada resonancia paramagnética de electrones (EPR) porque sólo es sensible al espín de electrones en estado paramagnético.<sup>42-44</sup> Estas medidas fueron realizadas por el Dr. F. López y el Dr. D. Bravo, del Dpto. de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid. El enlace no saturado de silicio (es decir, orbital ocupado por un solo electrón) es el defecto más importante del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  y se denomina centro *K*. Además pueden existir enlaces no saturados de nitrógeno que proporcionan una señal de ESR con tres picos, característica de la presencia de un núcleo con espín 1 (como es el caso del nitrógeno), pero su detección es mucho más difícil porque su abundancia es menor que la del centro *K* y tiende a estar en un estado diamagnético, es decir, con el orbital ocupado por dos electrones, debido a que su nivel energético en la estructura de bandas está muy próximo al de la banda de valencia. Para la detección del centro de nitrógeno es necesario una muestra con una composición rica en nitrógeno, a la que se haya aplicado un proceso térmico que produzca la ruptura de enlaces N-H, y que sea sometida a irradiación con luz ultravioleta para favorecer que los orbitales no enlazados de nitrógeno se encuentren en un estado diamagnético. En este trabajo nos centraremos en el estudio del centro *K*, aunque también se incluyen algunos resultados de un ensayo de detección del centro asociado a nitrógeno.

Los substratos empleados en las láminas para medidas de ESR fueron del mismo tipo que los utilizados para la caracterización FTIR, pero el espesor de la lámina de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  tiene que ser mucho mayor para obtener una buena sensibilidad en las mediciones. Puesto que el espesor que se puede crecer de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  está limitado por las tensiones internas de este material y su adherencia con el substrato, fue necesario emplear una pila de 5 muestras idénticas de hasta 640 nm de espesor de nitruro cada una de ellas. Como referencia se mide también el espectro de una pila de 5 substratos, el cual luego se resta de los espectros de las muestras para estudiar sólo el correspondiente a la lámina de  $\text{SiN}_x\text{:H}$ .

La resonancia de espín electrónico se observa generalmente en las gamas centimétrica y milimétrica de longitudes de onda  $\lambda$  (30–2 mm), siendo un caso particular de la resonancia magnética. Dado que se basa en la absorción selectiva de la energía electromagnética por sustancias que contienen partículas paramagnéticas, forma parte del conjunto de métodos radioespectroscópicos, siendo usado para la detección e identificación de especies químicas que contienen un número impar de electrones (como p. ej. átomos de hidrógeno, nitrógeno, moléculas NO, etc...), radicales libres de compuestos químicos con electrones no acoplados (p.

ej. CH<sub>3</sub>), iones con capas internas ocupadas parcialmente (p. ej. los de especies metálicas de transición) y electrones de conducción en los metales y semiconductores. La espectroscopia ESR es una técnica muy sensible y produce espectros fácilmente interpretables, claramente distinguibles y con abundante información.<sup>45-47</sup>

Un electrón posee un espín, y asociado con éste hay un momento magnético, que junto con el movimiento orbital del electrón da lugar a unas propiedades magnéticas características en aquellos casos enumerados en el párrafo anterior (y relativamente poco frecuentes) en que hay electrones no apareados. Cuando se aplica un campo magnético intenso a los espines electrónicos no apareados, existe un momento que tiende a hacer que los dipolos se alineen paralelos o antiparalelos a la dirección del campo magnético, siendo estas las dos únicas orientaciones permitidas. Estos dipolos alineados tienen un movimiento de precesión en torno al eje del campo cuya frecuencia es proporcional tanto al campo magnético aplicado como al momento magnético del electrón. El nivel energético del electrón se divide por tanto en dos:  $E=\mu H$  para aquellos cuyo espín se alinea paralelo al campo, y  $E=-\mu H$  para aquellos con un alineamiento antiparalelo. Si de manera simultánea a la aplicación del campo magnético, se irradia la muestra con un campo electromagnético mucho más débil, perpendicular al campo magnético estático y con una frecuencia igual a la de precesión, en condiciones de resonancia se producirá una absorción de la energía del campo electromagnético que hace que los espines de los electrones salten del nivel energético inferior al nivel superior.

En resumen, las medidas de ESR están basadas en la detección de la absorción de radiación de una frecuencia  $\nu$  por una sustancia química en estado paramagnético contenida en un campo magnético  $H$ . El campo magnético sirve para provocar la separación de los niveles energéticos de la especie paramagnética en  $\Delta E=2\mu H$ , donde  $\mu$  es el momento magnético. En el caso de un átomo con espín total  $S$  en presencia de un campo magnético, la cuantificación espacial provoca el desdoblamiento de su energía por efecto Zeeman en  $2S+1$  subniveles magnéticos que difieren en la magnitud  $\Delta E$ . En el caso simple de un electrón libre,  $S=1/2$  y el momento magnético es  $\mu=g_s\beta M_S$ , donde  $g_s$  es el factor de desdoblamiento espectroscópico, conocido simplemente como factor  $g$  (cuyo valor es 2.0023 para el electrón libre y aproximadamente 2 para la mayor parte de los radicales de compuestos orgánicos, aunque en general depende del orbital electrónico y el entorno del electrón),  $\beta$  es una constante llamada magnetón de Bohr (igual a  $eh/4\pi m_e c$ , siendo  $m_e$  la masa del electrón y  $e$  su carga), y  $M_S=\pm 1/2$  es el número cuántico magnético. Por tanto, en el campo magnético  $H$  la

energía  $E$  del electrón puede adquirir dos valores:  $\pm(1/2)g_s\beta H$ . Cuando el campo magnético es tal que la energía de la radiación electromagnética es igual a la diferencia entre ellos:

$$\Delta E = h\nu = g\beta H \quad (2.6.1.)$$

entonces se producen transiciones entre estos niveles provocadas por la absorción de la radiación electromagnética de frecuencia  $\nu$ , como se muestra en la figura 2.6.1. Para el caso del electrón libre la frecuencia a la que se producirá la absorción vendrá dada por  $\nu = 2\mu H/h = (2.8026 \times 10^6)H$ . En un campo de 3400 gauss la frecuencia de precesión es aproximadamente 9500 MHz, que es un valor estándar para un generador de microondas.

Para el caso de más de un electrón,  $S$  adopta valores múltiplos de  $1/2$  y la energía de los niveles será  $E = g\beta M_S H$ , donde el número cuántico magnético  $M_S$  puede tener ahora los  $(2S+1)$  valores:  $S, S-1, \dots, -(S-1), -S$ . La magnitud del factor  $g$  se determina a partir de la suma de los valores de los momentos de espín y orbital del electrón, y puede diferir del valor  $g_s$  para el electrón libre. Las transiciones magnéticas bipolares son posibles entre niveles que difieren por el valor de  $M_S$  en la cantidad  $\Delta M_S = \pm 1$ , por lo que la condición de resonancia continúa siendo la misma que la dada por la ecuación 2.6.1.

De la misma manera que se produce la absorción de energía por la transición de un nivel inferior a otro superior, se puede producir la transición inversa con emisión de energía. La probabilidad de estos procesos es la misma. En condiciones de equilibrio termodinámico la población del nivel inferior  $N_1$  es mayor que la del nivel superior  $N_2$ , y por tanto la energía se absorbe. Los valores de  $N_1$  y  $N_2$  vienen determinados por la distribución de Boltzmann:  $N_2/N_1 = e^{-2\mu H/kT}$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann. La probabilidad de absorción, y por tanto la sensibilidad de las medidas, aumenta rápidamente con la intensidad del campo magnético. Si de alguna manera se logra crear una inversión de población ( $N_2 > N_1$ ) bajo la acción del campo electromagnético, el sistema irradiará energía.

Los procesos de relajación que restablecen el equilibrio del sistema de espines electrónicos perturbado a causa de la absorción de la energía electromagnética se cuantifican mediante dos tiempos característicos:  $T_2$ , que se llama tiempo de relajación espín-espín y caracteriza la velocidad de recuperación del equilibrio en el sistema de espines, siendo prácticamente independiente de la temperatura, y  $T_1$  o tiempo de relajación espín-retículo, que caracteriza la velocidad de recuperación del equilibrio entre los sistemas de espines y la red, y viene determinado por la interacción de los momentos magnéticos de las partículas con las oscilaciones de la red cristalina. Dado que al disminuir la temperatura se reduce también la amplitud de las oscilaciones térmicas de la red, también disminuye la interacción espín-

retículo y por tanto aumenta el tiempo de relajación  $T_1$ . En presencia de un campo electromagnético intenso (1mW–1W) los procesos de relajación no permiten recuperar la distribución de equilibrio y la población de los niveles se iguala (saturación). Entonces se observa una disminución de la absorción que puede emplearse para medir los tiempos de la relajación paramagnética.

En el caso del  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , el método de saturación de onda continua de Portis-Hyde ha servido para calcular el tiempo de relajación espín-red del centro  $K$ , encontrándose que es de unos  $30 \mu\text{s}$  a  $80 \text{ K}$ ,<sup>48</sup> lo que constituye un valor muy elevado. El defecto asociado al enlace de nitrógeno por el contrario exhibe un tiempo de relajación notablemente inferior, y esta diferencia puede usarse para poder detectarlo, realizando la medida en unas condiciones que provoquen la saturación de la señal producida por el centro  $K$ . De otro modo la señal del

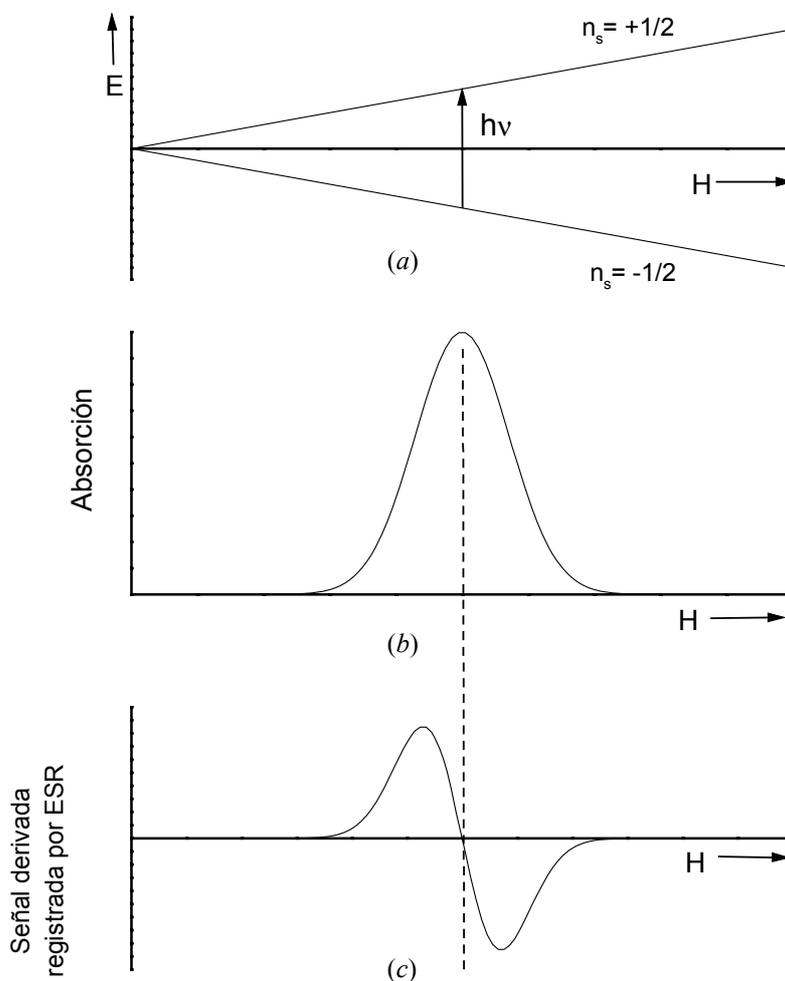


Figura 2.6.1. Principio experimental del ESR. (a) Diagrama de energía de un electrón libre en un campo magnético. (b) Absorción ESR frente a campo magnético. (c) Derivada de la señal ESR obtenida mediante detección *lock-in* o *en fase*.

defecto de nitrógeno está totalmente oculta por la del de silicio. Para lograr la saturación del centro  $K$  es necesario un elevado nivel de microondas (del orden de unos 200 mW). La disminución de la temperatura, por ejemplo hasta 80 K, favorece la saturación al aumentar el tiempo de relajación, aunque no es estrictamente necesaria, habiéndose detectado la señal del orbital no apareado de nitrógeno también a temperatura ambiente en muestras muy ricas en nitrógeno. El  $\text{SiN}_x\text{:H}$  constituye por tanto un ejemplo interesante en el que se hace uso de una elevada diferencia en los tiempos de relajación de dos defectos para detectar uno de ellos haciendo que el otro se sature mediante un elevado nivel de radiación.

En ciertos casos en los que el núcleo del átomo tiene un espín nuclear no nulo, puede existir una interacción adicional de los electrones con el momento magnético del núcleo del átomo, dando lugar a que aparezca en el espectro de resonancia una estructura hiperfina. Esta estructura surge de la división adicional de los niveles de energía causada por los protones del núcleo (p. ej.  $\text{N}^{14}$ ,  $\text{P}^{31}$ ). Si el espín del núcleo es  $I$ , la cantidad de las componentes hiperfinas será  $2I+1$ . Este número es también el de las transiciones hiperfinas permitidas porque la condición de la transición es  $\Delta M_I=0$ , donde  $M_I$  es el número cuántico magnético nuclear. La figura 2.6.2 ilustra este proceso para el caso en que  $M_S=\pm 1/2$  y el espín del núcleo es  $I=1/2$ , de modo que los posibles valores de  $M_I$  son  $\pm 1/2$ , y las transiciones permitidas entre niveles con distintos valores de  $M_S$  son aquellas que conservan el valor de  $M_I$ .

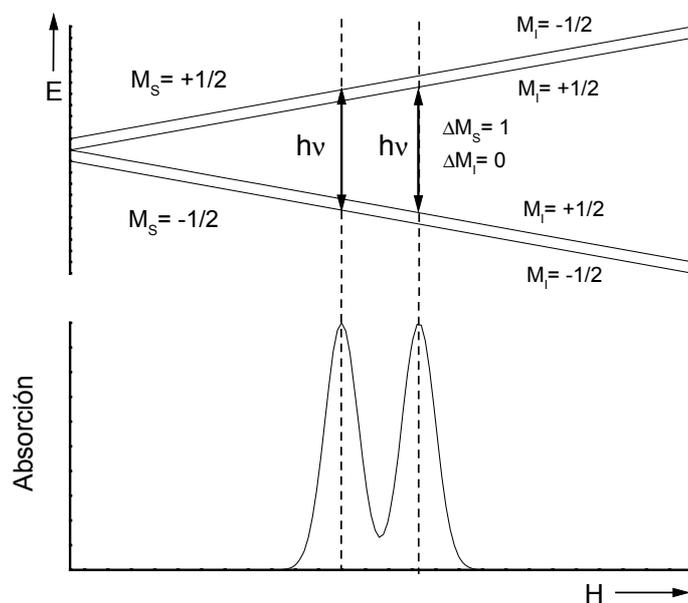


Figura 2.6.2. Esquema del proceso que da lugar a la estructura hiperfina de los espectros de ESR. La interacción del electrón con el momento magnético nuclear produce un desdoblamiento de los niveles que se manifiesta en un desdoblamiento del pico de absorción.

En la figura 2.6.3 se muestra el esquema de funcionamiento de un sistema de ESR.<sup>46, 47</sup> La fuente de radiación es un *klystron*, que en la mayor parte de los espectrómetros analíticos opera en la región de la banda X del espectro de microondas a unos 9.5 GHz, con una intensidad que puede variar según el tipo de muestra que se esté analizando. El detector de radiación es un diodo (un cristal rectificador de silicio-tungsteno) que convierte la radiación de microondas en una corriente *dc*. La muestra está contenida en una celda de una cavidad resonante de microondas situada entre los polos de un electroimán. En una cavidad resonante se consigue que el campo de microondas forme ondas estacionarias al reflejarse entre las paredes de un lado a otro de la cavidad miles de veces. Esta cavidad constituye uno de los brazos de una T híbrida (o T mágica o circulador, que es el equivalente en microondas a un puente de impedancias), de modo que la absorción de la radiación de microondas por la muestra provoca el desequilibrio del puente y permite a la radiación fluir hacia el diodo detector.

La potencia de microondas que incide por el brazo 1 de la figura 2.6.3 se divide por igual entre los brazos 2 y 3. El brazo 2 usualmente contiene una carga adaptada cuya función es absorber toda la potencia que le llega sin provocar ninguna onda reflejada. Cuando la impedancia de la cavidad resonante está adaptada a la de la T, toda la potencia se transfiere a la onda estacionaria y termina por ser disipada sin que haya ninguna onda reflejada, y por tanto ninguna potencia entra por el brazo 4 hacia el detector, el cual no produce señal. En condiciones de resonancia la muestra absorbe energía del campo de microondas, lo que provoca un desequilibrio en la impedancia de la cavidad y una señal reflejada que se dirige a través de la T hacia el detector. Si el campo magnético *dc* se varía lentamente en torno al valor requerido para la resonancia, se obtiene un pico de absorción.

La sensibilidad de la medida se puede mejorar modulando el campo magnético (de unos 3.2 kG) a una frecuencia de 100 kHz con una modulación de la amplitud de 0.05 a 40 G. El espectro se registra manteniendo la frecuencia de la radiación de microondas constante y variando lentamente el valor del campo magnético alrededor del valor de resonancia, de modo que la modulación de 100 kHz produce un desequilibrio dinámico recurrente en la T híbrida que se detecta mediante amplificación *lock-in* (o de enganche de fase) y se representa como la derivada del espectro de absorción de microondas frente al campo magnético. Un sistema de ESR tiene un límite inferior de detección muy bajo: hasta  $2 \times 10^{11} \Delta H$  radicales libres, donde  $\Delta H$  es la anchura (en gauss) a mitad de altura de la línea de absorción. Si  $\Delta H$  es 2.7 gauss, lo que a menudo es cierto en muestras de estado sólido, esto equivale a una concentración  $10^{-8}$  molar. Aunque la altura del pico no tiene mucho significado, el área total encerrada por la

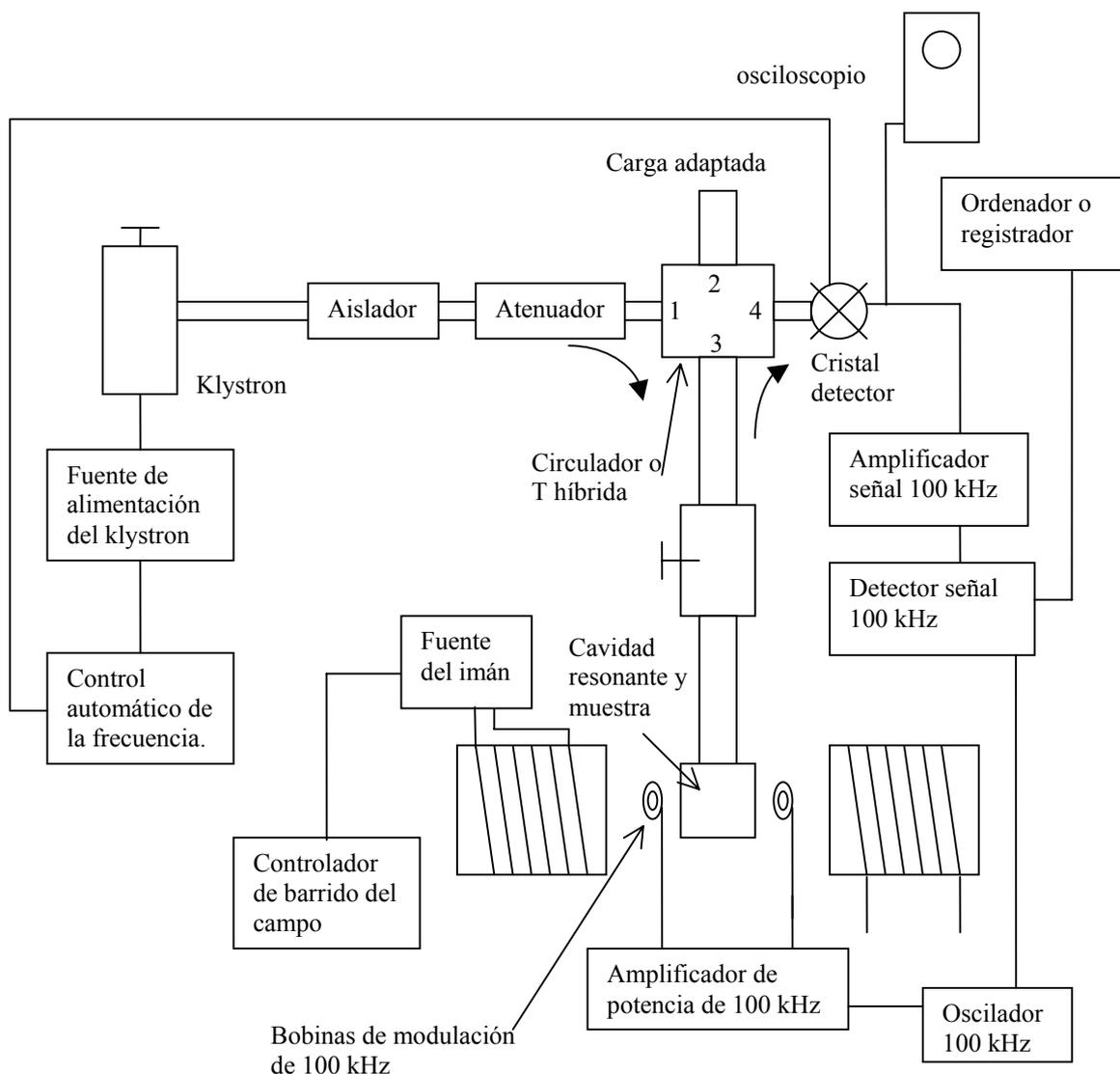


Figura 2.6.3. Diagrama de bloques de un espectrómetro de ESR que emplea modulación del campo magnético a 100kHz

curva de absorción es proporcional al número de electrones no apareados de la muestra. La comparación se realiza con una muestra estándar que contenga un número conocido de electrones desapareados y tenga la misma forma de la curva (*gaussiana* o *lorentziana*) que la muestra incógnita. Un estándar usual es el difenil-picril-hidracil, que se encuentra completamente en un estado de radicales libres y contiene una densidad de  $1.53 \times 10^{21}$  electrones desapareados por gramo.

Las medidas contenidas en esta tesis fueron realizadas con un espectrómetro Bruker modelo ESP 300E de banda X. La potencia de la radiación de microondas incidente fue de 0.5 mW, que es lo suficientemente baja para evitar la saturación de la señal correspondiente al orbital no apareado de silicio.<sup>49</sup> También se realizaron ensayos con una potencia 20 veces superior y tras someter a la muestra a una irradiación con luz ultravioleta de una lámpara de

Xe con filtro Oriel en el rango de 280 a 370 nm, en un intento de detectar el centro paramagnético asociado al nitrógeno, tal como se describe en el capítulo 4º correspondiente al análisis de la estructura del SiN<sub>x</sub>:H.

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> S. García, “Láminas delgadas de SiN<sub>x</sub>:H y SiO<sub>x</sub> depositadas mediante la técnica ECR-CVD para su aplicación en estructuras MIS”, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1996.
- <sup>2</sup> P. Singer, “Wafer cleaning: making the transition to surface engineering”, Semiconductor International, octubre 1995, pág. 88.
- <sup>3</sup> A. Strass, “Plasmaunterstützte Substratreinigung und Schichtherstellung für die Silizium-Nanoelektronik”, Dr.-Ing. Dissertation, Universität der Bundeswehr München, 1998.
- <sup>4</sup> S. García, J. M. Martín, I. Mártil, y G. González-Díaz, *Thin Solid Films* **315**, 22 (1998).
- <sup>5</sup> J. F. O’Hanlon, “A User’s Guide to Vacuum Technology”, John Wiley & Sons, Nueva York, 1980.
- <sup>6</sup> “Rapid Thermal Processing, Science and Technology”, R. B. Fair, Academic Press, San Diego, 1993.
- <sup>7</sup> S. García, J. M. Martín, I. Mártil, M. Fernández, E. Iborra, y G. González-Díaz, *J. Non-Cryst. Solids* **187**, 329 (1995).
- <sup>8</sup> I. Sieber, A. Schoepke, y B. Selle, *Fresenius J. Anal. Chem.* **353**, 639 (1995).
- <sup>9</sup> F. L. Martínez, I. Mártil, G. González-Díaz, B. Selle, e I. Sieber, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 523 (1998).
- <sup>10</sup> F. L. Martínez, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, B. Selle, e I. Sieber, *J. Appl. Phys.* **86**, 2055 (1999).
- <sup>11</sup> A. Witzman, “RUBSODY Users Guide”, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, (1992).
- <sup>12</sup> J. A. Davies, J. S. Foster, y S. R. Walker, *Nucl. Instr. Meth. B* **136-138**, 594 (1998).
- <sup>13</sup> W. Bohne, W. Fuhs, J. Röhrich, B. Selle, G. González-Díaz, I. Mártil, F. L. Martínez, y A. del Prado, *Surface and Interface Analysis*, aceptado para publicación, referencia SIA E109.
- <sup>14</sup> W. Bohne, J. Röhrich, y G. Röschert, *Nucl. Instr. Meth. B* **136-138**, 633 (1998).
- <sup>15</sup> Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, Ionen Strahl Labor, Bereich Festkörperphysik, 1996 Annual Report.
- <sup>16</sup> W. Bohne, J. Röhrich, y G. Röshert, ECAART 5, Eindhoven, 25-30 agosto 1997.
- <sup>17</sup> S. García, J. M. Martín, M. Fernández, I. Mártil, y G. González-Díaz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 826 (1995).
- <sup>18</sup> P. Goppelt, B. Gebauer, D. Fink, M. Wilpert, T. Wilpert, y W. Bohne, *Nucl. Instr. and Meth. B* **68**, 235 (1992).
- <sup>19</sup> W. Bohne, S. Hessler, y G. Röschert, *Nucl. Instr. Meth. B* **113**, 78 (1996).
- <sup>20</sup> J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, y E. Lifshin, “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Micoranalysis”, Plenum Press, Nueva York, 1981.
- <sup>21</sup> G. F. Bastin y H. J. M. Heijligers, *Scanning* **12**, 225 (1990).
- <sup>22</sup> S. Perkowitz, “Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman and Photoluminescence Spectroscopy”, Academic Press, Londres, 1993.
- <sup>23</sup> W. A. Lanford y M. J. Rand, *J. Appl. Phys.* **49**, 2473 (1978).
- <sup>24</sup> A. Morimoto, Y. Tsujimura, M. Kumeda, y T. Shimizu, *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, 1394 (1985).
- <sup>25</sup> D. Tsu, G. Lucovsky, y M. J. Mantini, *Phys. Rev. B* **33**, 7069 (1986).
- <sup>26</sup> S. Hasegawa, H. Ambutsu, e Y. Kurata, *Philos. Mag. B* **59**, 365 (1989).

- 
- <sup>27</sup> E. A. Taft, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1341 (1971).
- <sup>28</sup> G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, y W. Czubytyj, *Phys. Rev. B* **28**, 3234 (1983).
- <sup>29</sup> C. Senemaud, A. Gheorghiu, L. Amoura, R. Etemadi, H. Shirai, C. Godet, M. Fang, y S. Gujrathi, *J. Non-Cryst. Solids* **164-166**, 1073 (1993).
- <sup>30</sup> E. Bustarret, M. Bensusoda, M. C. Habrad, J. C. Bruyère, S. Poulin, y S. C. Gujrathi, *Phys. Rev. B* **38**, 8171 (1988).
- <sup>31</sup> S. Narikawa, Y. Kojima, y S. Ehara, *Jap. J. Appl. Phys.* **24**, L861 (1985).
- <sup>32</sup> B. Abeles, L. Yang, P. D. Persons, H. S. Stasiswski, y W. Lanford, *Appl. Phys. Lett* **48**, 168 (1986).
- <sup>33</sup> G. Lucovsky, R. J. Nemanich, y J. C. Knights, *Phys. Rev. B* **19**, 2064 (1979).
- <sup>34</sup> S. García, J. M. Martín, M. Fernández, I. Mártil, y G. González-Díaz, *Philos. Mag. B* **73**, 487 (1996).
- <sup>35</sup> Annual Book of ASTM Standards: “Standard test method for solar absorbance, reflectance, and transmittance of materials using integrating spheres”, designation E903-82, vol. 12.02, 1993.
- <sup>36</sup> J. L. Hernández-Rojas, M. L. Lucía, I. Mártil, G. González-Díaz, J. Santamaría, y F. Sánchez-Quesada, *Appl. Opt.* **31**, 1606 (1992).
- <sup>37</sup> J. L. Hernández-Rojas, “Dispositivos de heterounión basados en el semiconductor cuaternario Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>”, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1992.
- <sup>38</sup> F. L. Martínez, I. Mártil, G. González-Díaz, A. M. Bernal-Oliva, J. M. González-Leal, y E. Márquez, *Thin Solid Films* **343-344**, 433 (1999).
- <sup>39</sup> R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
- <sup>40</sup> E. Márquez, J. B. Ramírez-Malo, P. Villarés, R. Jiménez-Garay, P. J. S. Ewen, y A. E. Owen, *J. Phys. D* **25**, 535 (1992).
- <sup>41</sup> S. H. Wemple y M. DiDomenico, *Phys. Rev. B* **3**, 1338 (1971).
- <sup>42</sup> D. T. Krick, P. M. Lenahan, y J. Kanicki, *Phys. Rev. B* **38**, 8226 (1988).
- <sup>43</sup> D. T. Krick, P. M. Lenahan, y J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 608 (1987).
- <sup>44</sup> W. L. Warren, J. Kanicki, J. Robertson, E. H. Poindexter, y P. J. McWhorter, *J. Appl. Phys.* **74**, 4034 (1993).
- <sup>45</sup> A. Projórov, “Diccionario Enciclopédico de Física”, MIR-Rubiños1860, Moscú-Madrid, 1997.
- <sup>46</sup> A. J. Bard y L. R. Faulkner, “Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications”. John Wiley & Sons, 1980.
- <sup>47</sup> H. H. Willard, L. L. Merrit, y J. A. Dean, “Instrumental Methods of Analysis”, D. Van Nostrand, Princeton, Nueva Jersey, 1965.
- <sup>48</sup> W. L. Warren, P. M. Lenahan, y S. E. Curry, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 207 (1990).
- <sup>49</sup> S. García, D. Bravo, M. Fernández, I. Mártil, y F. J. López, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3263 (1995).

## *CAPÍTULO 3*

### *ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN DEL*

*$\alpha$ -SiN<sub>x</sub>:H*



### 3.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se analiza la composición del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  en función de la temperatura de los procesos térmicos rápidos a los que ha sido sometido. El estudio se centra en tres composiciones de partida:  $x=0.97$ ,  $x=1.43$  y  $x=1.55$ , obtenidas con tres relaciones de flujo de los gases del proceso de depósito:  $R=1$ ,  $R=1.6$  y  $R=7.5$ , respectivamente, donde  $R$  es el cociente del flujo de nitrógeno al flujo de silano durante el crecimiento de la lámina. El resto de las variables del proceso son las mismas en todos los casos: 100 W de potencia de microondas, caudal total de gas de 10.5 sccm y sustrato no calentado intencionadamente.

El porcentaje atómico de cada elemento (excepto el hidrógeno) ha sido determinado mediante la combinación del análisis de la retrodispersión de haces de iones (RBS) y de la emisión de rayos X (EDX). Estos resultados se estudian conjuntamente con la determinación del contenido de hidrógeno a partir de las bandas de absorción en el IR asociadas a los enlaces Si-H y N-H. De este modo se podrán proponer unas reacciones químicas entre enlaces de la red que permiten justificar la evolución con la temperatura de la concentración de hidrógeno enlazado y de la proporción entre silicio y nitrógeno en la lámina.

Además del contenido de hidrógeno, la información que proporciona el espectro de IR sobre posición y anchura de las bandas de absorción es muy valiosa para establecer un esquema de la microestructura del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  y cómo ésta es afectada por los tratamientos de RTA. La elaboración de este esquema se llevará a cabo en el capítulo siguiente, junto con la determinación de la estructura de defectos mediante resonancia de espín electrónico (ESR).

También se ha estudiado el comportamiento térmico de láminas realizadas con otros valores de  $R$  intermedios entre 1.6 y 7.5.<sup>(a)</sup> Al aumentar  $R$  por encima de 1.6 los enlaces Si-H dejan de detectarse en el espectro de IR, y la dependencia de la estequiometría ( $x$ ) con la relación de flujos ( $R$ ) se hace mucho menor,<sup>1, 2</sup> de tal forma que en todo este rango de flujos las láminas tienen propiedades muy similares entre sí y evolucionan con la temperatura de RTA de una manera prácticamente idéntica.

La duración de los procesos térmicos se escogió de 30 s para poder comparar los resultados con los de otros trabajos relacionados,<sup>3, 4</sup> y se realizó un estudio previo de la influencia del tiempo de RTA entre 10 y 30 s para encontrar si había diferencias significativas, llegándose a la conclusión de que 10 s son suficientes para que tengan lugar los fenómenos observados, y que por tanto aumentar el tiempo de RTA no produce alteraciones

---

<sup>(a)</sup> Algunas de estas láminas se hicieron a 200 °C empleando un calefactor del portasustratos, con el objetivo de disponer de algunos datos también a esta temperatura de depósito, ya que será la que se empleará en los capítulos 6 y 7 para la realización de estructuras metal-nitruro-semiconductor.

significativas en los efectos de los procesos. Tanto la caracterización de muestras obtenidas con valores de  $R$  entre 1.6 y 7.5 como el estudio en función del tiempo de RTA se llevaron a cabo sólo mediante espectroscopia IR. En ambos casos los resultados concernientes al contenido de hidrógeno se presentan en este capítulo, mientras que todos los demás datos obtenidos de los espectros se incluirán en el capítulo siguiente.

El estudio de la composición mediante la técnica de detección de retroceso elástico (ERDA) se presenta al final del capítulo y se le ha dado un enfoque centrado principalmente en la comparación entre la determinación del contenido de hidrógeno mediante esta técnica y mediante espectroscopia FTIR, dado el interés que presenta la calibración de las bandas de absorción en el infrarrojo mediante el uso de una técnica no convencional como es el ERDA y la consiguiente obtención del cociente entre la intensidad de oscilación de los enlaces N-H y Si-H. De esta forma se pueden comparar los valores de las secciones transversales de absorción con los obtenidos a partir de la calibración que realizaron Lanford y Rand mediante la técnica del análisis de reacción nuclear (NRA, o *nuclear reaction analysis*),<sup>5</sup> y que se han venido usando de una manera generalizada por la mayoría de los autores que han utilizado el espectro IR para deducir la cantidad de hidrógeno enlazado en el material.<sup>6-16</sup> Dos notables excepciones las constituyen los trabajos de Bruyère<sup>17-22</sup> y Hasegawa.<sup>23-28</sup> El primero de estos autores realiza una calibración<sup>17</sup> del contenido de hidrógeno de sus muestras mediante una comparación de las bandas de absorción en el IR con la composición determinada por ERDA, mientras que el segundo descompone la banda Si-H en suma de dos componentes *gaussianas*<sup>26</sup> y utiliza para cada una de ellas un factor de calibración determinado previamente.<sup>29</sup>

### 3.2. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN MEDIANTE RBS Y EDX.

Tanto la técnica de RBS como la de EDX proporcionan el tanto por ciento atómico de los constituyentes de las muestras, exceptuando el contenido de hidrógeno. En el RBS el hidrógeno no puede ser detectado porque es más ligero que los iones con los que se bombardea el material, mientras que en el EDX no produce señal de rayos X porque al tener un solo electrón no pueden tener lugar transiciones de las capas electrónicas externas hacia la interior. Para las muestras depositadas con una relación de flujos de  $R=1$  y  $R=1.6$  los únicos elementos detectados son Si y N, mientras que para mayores valores de  $R$  (correspondientes a un mayor flujo de nitrógeno en el plasma) se observa una pequeña cantidad de oxígeno en las láminas, que en trabajos anteriores<sup>30, 31</sup> ha sido identificada como proveniente de la pulverización del recubrimiento de cuarzo del reactor a consecuencia de la acción del plasma.

El contenido de oxígeno está en estos casos en torno a un 5 % según la medida de RBS y un 2.5 % según EDX. El error sistemático de la medida de RBS puede ser especialmente alto en este caso debido a que su sensibilidad a pequeñas cantidades de oxígeno en láminas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  sobre Si cristalino es comparativamente baja. En consecuencia el menor contenido de oxígeno determinado por EDX frente al RBS es con seguridad mucho más fiable.

La tabla 3.2.1 de la página siguiente resume los resultados de las medidas de composición que se hicieron para los tres tipos de láminas en función de la temperatura del proceso de RTA. Los límites de error de los datos de RBS se refieren sólo al error estadístico que resulta de un cierto número de simulaciones del ajuste del espectro experimental (entre 6 y 10 ajustes). Esta cifra por tanto no refleja ninguna causa de error sistemático. En el caso del EDX el error estadístico de la determinación de la concentración es de  $\pm 0.3$  %. Se ha supuesto que la suma de las concentraciones de los componentes detectados es del 100 %. De este modo, para las láminas con  $R=1$  y  $R=1.6$  se tiene que  $C(\text{Si})+C(\text{N})=100$  % y en consecuencia los errores de  $C(\text{Si})$  y  $C(\text{N})$  son iguales. En la serie con  $R=7.5$ ,  $C(\text{Si})+C(\text{N})+C(\text{O})=100$  % y los errores de cada porcentaje pueden ser diferentes.

El primer dato de interés que se obtiene de los porcentajes atómicos es la proporción de N a Si en la lámina, que llamaremos estequiometría y se representa por  $x$  en la fórmula química. En la tabla se incluyen los valores de este parámetro determinados por RBS y EDX, mientras que en la figura 3.2.1 se muestra la media aritmética de ambos valores en función de la temperatura de RTA. Destaca en esta figura la pérdida de nitrógeno que experimentan las muestras que han sido depositadas con las relaciones de flujo  $R=1.6$  y  $R=1$  al ser sometidas a procesos térmicos a temperaturas por encima de  $600$  °C,<sup>(b)</sup> mientras que la composición de la lámina con  $R=7.5$  permanece constante. La razón de este diferente comportamiento se verá en el apartado siguiente al estudiar el contenido de hidrógeno y la forma en que se enlaza al Si o al N de la lámina en función de su composición.

La penúltima columna de la tabla muestra la densidad superficial ( $N \cdot d$ ) en átomos por unidad de área. Este dato se obtiene de la anchura de las bandas asociadas al Si y al N en el espectro de RBS. Es importante destacar que la densidad superficial que detecta el RBS

---

<sup>(b)</sup> El dato correspondiente a  $700$  °C resultó ser crítico en este aspecto, pues se encontró que mientras que la efusión de nitrógeno para  $R=1$  siempre se producía al elevar la temperatura por encima de  $600$  °C, para el caso  $R=1.6$  podía variar de unas series a otras, comenzando bien entre  $600$  y  $700$  °C, o bien entre  $700$  y  $800$  °C. Esto demuestra que láminas depositadas en las mismas condiciones no tienen por qué ser siempre necesariamente idénticas, y más aún a una composición como la de  $R=1.6$  que marca el límite entre láminas ricas en silicio y ricas en nitrógeno. En todo lo que sigue se usarán resultados de series de láminas con  $R=1.6$  que empiezan a perder nitrógeno a partir de  $700$  °C.

Tabla 3.2.1. Resultados de las medidas de composición por RBS/EDX.							
Muestra		C(Si) at%	C(N) at%	C(O) at%	C(N)/C(Si)	$N \cdot d$ ( $10^{15}\text{cm}^{-2}$ )	$Y_{\text{esp}}/Y_{\text{med}}$
N360A R=7.5 No RTA	RBS	37.88±0.59	56.74±0.83	5.37±0.84	1.50±0.05	2646±24	0.95
	EDX	37.6	60.0	2.3	1.60±0.02		
N360B R=7.5 RTA 700°C	RBS	39.15±0.31	58.27±0.58	2.58±0.48	1.49±0.03	2613±21	0.92
	EDX	38.1	59.7	2.2	1.57±0.02		
N360C R=7.5 RTA 900°C	RBS	38.07±0.70	57.30±0.60	5.63±0.80	1.51±0.04	2627±13	0.96
	EDX	37.9	59.0	3.0	1.56±0.02		
N360D R=7.5 RTA 1050°C	RBS	38.55±0.77	57.50±0.54	3.95±0.44	1.49±0.04	2561±33	0.95
	EDX	38.7	59.1	2.2	1.53±0.02		
N368/0 R=1.6 No RTA	RBS	39.39±0.33	60.61±0.33	—	1.54±0.02	2153±7	1.00
	EDX	43.3	56.7		1.31±0.02		
N368/0.3 R=1.6 RTA 300°C	RBS	39.78±0.41	60.22±0.41	—	1.51±0.03	2172±7	0.99
	EDX	43.0	57.0		1.33±0.02		
N368/0.5 R=1.6 RTA 500°C	RBS	39.64±0.51	60.36±0.51	—	1.52±0.03	2194±10	0.99
	EDX	43.2	56.8		1.31±0.02		
N368/0.6 R=1.6 RTA 600°C	RBS	38.84±0.16	61.16±0.16	—	1.57±0.01	2191±7	
	EDX	42.7	57.3		1.34±0.02		
N368/0.8 R=1.6 RTA 800°C	RBS	44.51±0.30	55.49±0.30	—	1.25±0.02	2153±11	
	EDX	47.9	52.1		1.09±0.01		
N359/3 R=1.6 RTA 900°C	RBS	45.17±0.59	54.83±0.59	—	1.21±0.03	2187±27	1.00
	EDX	49.9	50.1		1.00±0.01		
N359/4 R=1.6 RTA 1000°C	RBS	46.32±0.53	53.68±0.53	—	1.16±0.02	2201±22	1.00
	EDX	51.4	48.6		0.95±0.01		
N359/5 R=1.6 RTA 1050°C	RBS	48.17±0.24	51.83±0.24	—	1.08±0.01	2119±17	0.99
	EDX	49.2	50.8		1.03±0.01		
N370na R=1 No RTA	RBS	48.05±0.92	51.95±0.92	—	1.08±0.04	1435±5	0.96
	EDX	53.8	46.2		0.86±0.01		
N370FH R=1 RTA 400°C	RBS	47.00±0.71	53.00±0.71	—	1.13±0.03	1408±5	0.94
	EDX	53.2	46.8		0.87±0.01		
N370SH R=1 RTA 600°C	RBS	47.88±0.66	52.12±0.66	—	1.09±0.03	1426±5	0.95
	EDX	53.4	46.6		0.87±0.01		
N370EH R=1 RTA 800°C	RBS	69.33±0.58	30.67±0.58	—	0.44±0.01	1233±3	0.98
	EDX	69.8	30.2		0.43±0.01		
N370TH R=1 RTA 1000°C	RBS	65.86±0.82	34.14±0.82	—	0.52±0.02	1324±7	0.98
	EDX	71.0	29.0		0.41±0.01		

no se refiere sólo a los átomos que están en la superficie, sino en toda la profundidad de la lámina. Esto es debido a que los iones retrodispersados que se detectan no provienen sólo de choques en la superficie, sino que el espectro en energía refleja la diferente profundidad a la que los iones entran en el material. Por eso, si el espesor es conocido se puede calcular la densidad atómica en volumen. O viceversa, si se conoce la densidad atómica se puede calcular el espesor. En este último caso sin embargo hay que tener en cuenta que la densidad atómica depende de la composición y que puede haber importantes diferencias entre la densidad volumétrica del material y su densidad cuando está en forma de lámina delgada. Como la primera es siempre mayor que la segunda, al introducir el valor de la densidad volumétrica se obtiene el límite inferior del espesor real de la lámina. Es posible definir el parámetro densidad de empaquetamiento  $p$  como el cociente entre la densidad de la lámina  $N_{\text{film}}$  y la densidad volumétrica  $N_{\text{bulk}}$ :

$$p = \frac{N_{\text{film}}}{N_{\text{bulk}}} < 1 \quad (3.2.1.)$$

La densidad de empaquetamiento está influenciada, entre otros factores, por el contenido de hidrógeno. En el capítulo 5º, dedicado al análisis de las propiedades ópticas, se comparará este parámetro con la densidad óptica (índice de refracción  $n$ ), que también debe depender del contenido de hidrógeno.

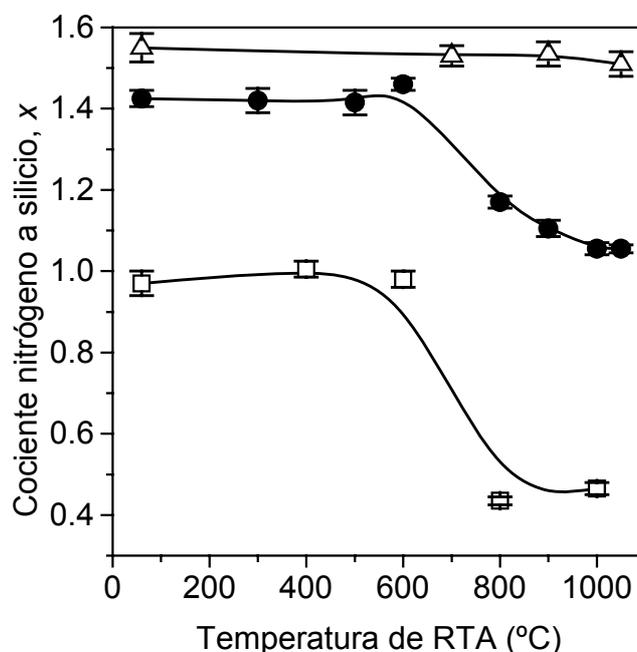


Figura 3.2.1. Media aritmética de los datos de RBS y EDX sobre composición para las láminas depositadas con  $R=7.5$  ( $\Delta$ ),  $R=1.6$  ( $\bullet$ ) y  $R=1$  ( $\square$ ).

En la última columna de la tabla 3.2.1 se listan los cocientes entre el rendimiento del RBS esperado según un cálculo teórico ( $Y_{\text{esp}}$ ) y el rendimiento medido ( $Y_{\text{med}}$ ). Un cociente menor que 1 se puede interpretar como que una parte de los átomos presentes en la lámina (los átomos de hidrógeno) no han sido detectados en el RBS. Por tanto, la diferencia entre esta cifra y 1 da en cierto modo una rudimentaria estimación del contenido de hidrógeno. El RBS, en tanto que es una espectroscopia iónica, cuenta todos los átomos sin tener en cuenta su configuración electrónica concreta, por lo que cualquier hidrógeno en un estado gaseoso dentro de microcavidades atómicas de la estructura debe ser tenido en cuenta en todas estas consideraciones. En el último apartado de este capítulo se analiza este problema mediante otra espectroscopia iónica (ERDA) diseñada específicamente para poder identificar átomos ligeros como el hidrógeno. De momento, a partir de los datos de  $Y_{\text{esp}}/Y_{\text{med}}$  sólo se deduce que el contenido de hidrógeno de las láminas con  $R=1.6$  es menor que el de los otros dos tipos (el cociente está más próximo a 1), lo que efectivamente se ve confirmado por los resultados de espectroscopia infrarroja<sup>32</sup> que revelan que la cantidad de hidrógeno tiene un mínimo en las muestras más próximas a la estequiometría, por ser éste un punto intermedio entre las muestras ricas en silicio con un elevado contenido de enlaces Si-H y las muestras ricas en nitrógeno con un elevado contenido de grupos N-H. Además la última columna de la tabla también refleja la deshidrogenación que tiene lugar para la serie N370 ( $R=1$ ) a partir de 600 °C, que se manifiesta en un incremento de  $Y_{\text{esp}}/Y_{\text{med}}$  de 0.95 a 0.98 y que se estudiará en el apartado siguiente dedicado al hidrógeno detectado por espectroscopia infrarroja (las láminas con  $R=1.6$  sufren una deshidrogenación similar, pero no se aprecia en el parámetro  $Y_{\text{esp}}/Y_{\text{med}}$  porque debido a su inferior contenido de hidrógeno este cociente vale prácticamente 1 en todo el rango de temperaturas).

Antes de pasar a analizar los resultados relativos al contenido de hidrógeno se puede destacar otro aspecto interesante del uso combinado de RBS y EDX para la determinación de las concentraciones atómicas. Se trata de la desviación sistemática entre los resultados de una y otra técnica. Esta desviación se pone de manifiesto por ejemplo mediante una gráfica de la concentración de N determinada por EDX frente al mismo parámetro determinado por RBS, como se muestra en la figura 3.2.2. En esta figura las barras de error corresponden al resultado de RBS, pero de nuevo sin considerar causas de error sistemáticas. La dispersión de los puntos experimentales es debida principalmente al error que resulta de la corrección de fondo en los espectros de RBS. Parece que las concentraciones de N determinadas por RBS tienden a ser en general más elevadas que los valores de EDX, y este hecho desplaza la línea de ajuste

lineal, que tiene una pendiente cercana a 1, en aproximadamente un 1.5 % atómico hacia la derecha. El error relativo de  $x$  en función del de la concentración es:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{100\Delta C}{C_{Si}C_N} \quad (3.2.2.)$$

donde  $C_{Si}$  y  $C_N$  son las concentraciones en tanto por ciento atómico de silicio y nitrógeno respectivamente y  $\Delta C$  es su error (que es el mismo para ambas porque asumimos que suman 100%). Según la ecuación 3.2.2 una desviación del 1.5 % en la determinación de la composición conduciría a un error relativo de  $x$  de más del 6 % para una composición estequiométrica de  $Si_3N_4$ , lo que aproximadamente coincide con la diferencia entre los valores de  $x$  que se incluyen en la tabla (salvo para el caso de las láminas con oxígeno, en las que influye además el error en la determinación de la concentración de éste). Este resultado está de acuerdo con el estudio de la referencia 33, en donde se analizan con detalle las causas de las diferencias entre la determinación de la composición por RBS, EDX y también por AES (*Auger Electron Spectroscopy*). La corrección de la señal de fondo producida por el substrato de silicio en la región de la señal de nitrógeno (u oxígeno) y los efectos de canalización del haz de iones debido a la perfecta cristalinidad del substrato son los factores más críticos que influyen en la incertidumbre del resultado del RBS. La utilización de dos o más técnicas para

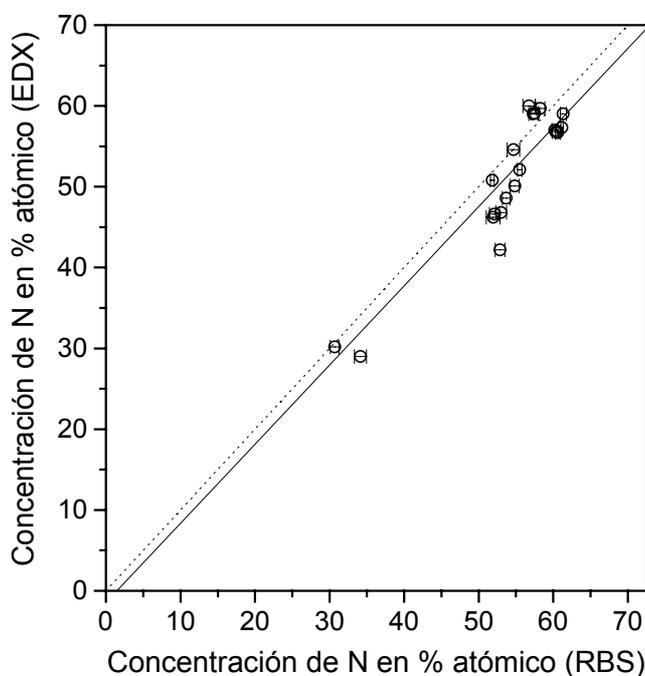


Figura 3.2.2. Comparación de la concentración de nitrógeno medida por RBS y por EDX. El ajuste lineal (línea continua) tiene una pendiente de 0.98 y está desplazado a la derecha de cero en un 1.6 % (la línea de puntos representa la recta  $y=x$  para referencia).

la medida de la composición, como se ha hecho aquí, tiene la ventaja de compensar en cierto modo los errores sistemáticos introducidos por cada una de ellas y permitir estudiar sus posibles causas.<sup>34</sup>

### 3.3. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HIDRÓGENO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

El espectro de IR de cada una de las láminas se registró con anterioridad al análisis de composición por RBS/EDX expuesto en el apartado anterior. Además de las muestras correspondientes a las temperaturas de RTA señaladas en la tabla 3.2.1 y la figura 3.2.1, también se midió el espectro de IR de algunas muestras adicionales de esas mismas series tratadas a otras temperaturas. La primera finalidad de estos espectros es calcular la densidad de enlaces de hidrógeno, aplicando los coeficientes de calibración de Lanford y Rand<sup>5</sup> a las bandas de absorción centradas en torno a 2180 cm<sup>-1</sup> (Si-H) y 3320 cm<sup>-1</sup> (N-H). Ambas bandas se deben a un modo de vibración de *stretching* o alargamiento. La banda silicio-hidrógeno es análoga a la existente en silicio amorfo y está constituida por la superposición de tres bandas cuyas frecuencias de vibración son: 2120 cm<sup>-1</sup> (correspondiente a un átomo de silicio enlazado a un solo átomo de hidrógeno: Si-H), 2180 cm<sup>-1</sup> (correspondiente a un grupo Si-H<sub>2</sub>) y 2255 cm<sup>-1</sup> (tres átomos de hidrógeno enlazados al mismo átomo de silicio: Si-H<sub>3</sub>).<sup>35</sup> Estas mismas tres bandas existen en el  $\alpha$ -Si:H con unas frecuencias de vibración inferiores a éstas en aproximadamente un 95 %. La causa por la que en el nitruro de silicio aparecen desplazadas hacia números de onda mayores es porque la mayor electronegatividad del nitrógeno en comparación con la del silicio atrae hacia sí la nube electrónica del orbital Si-H disminuyendo la longitud del enlace y por tanto aumentando su frecuencia de vibración. Este mismo razonamiento aplicado al hidrógeno, cuya electronegatividad (2.2) es superior a la del silicio (1.7), explica por qué cuanto mayor es el número de átomos de hidrógeno enlazados a un átomo de silicio, mayor es la frecuencia de la banda de absorción, como ocurre en las tres bandas mencionadas antes. En la práctica estas tres bandas aparecen superpuestas y sólo se pueden distinguir si se hace una descomposición en suma de *gaussianas* de la curva de absorción experimental. Respecto a la banda nitrógeno-hidrógeno centrada en torno a 3320 cm<sup>-1</sup>, ésta se debe a la vibración de alargamiento (*stretching*) de grupos Si-NH-Si, que son también responsables a la vez de la vibración de deformación (*bending*) observada en 1180 cm<sup>-1</sup> y que se encuentra superpuesta con la absorción de los enlaces Si-N.

En la figura 3.3.1 se compara la evolución de las bandas de absorción Si-N y Si-H para la serie de láminas correspondiente a  $R=1$ , es decir, con una composición inicial de  $x=0.97$ .

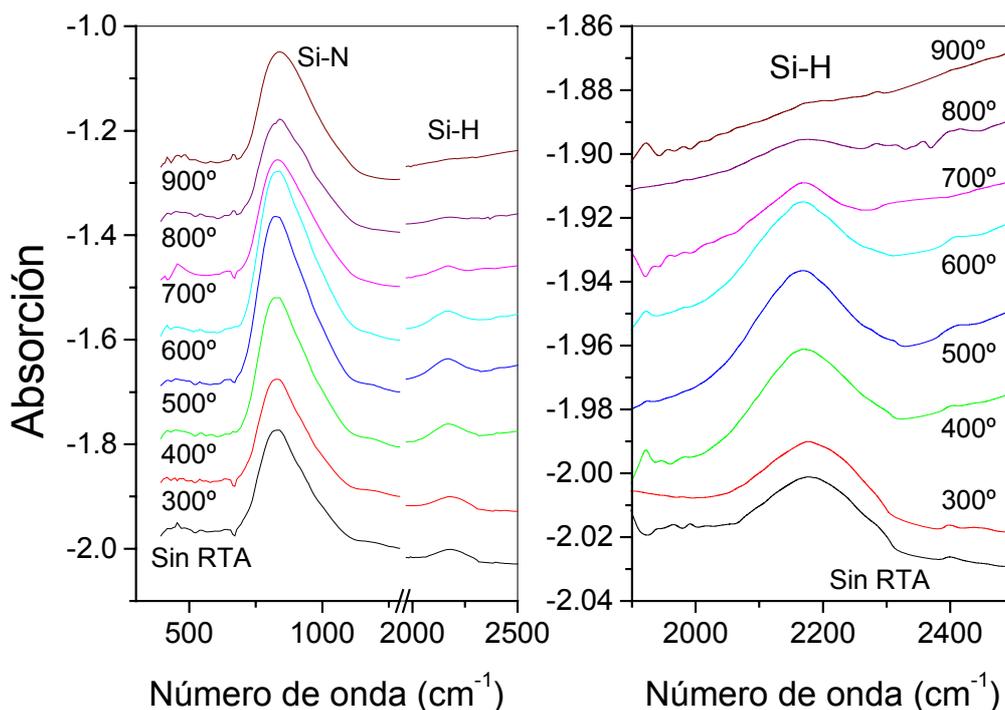


Figura 3.3.1. Espectros de IR de las muestras depositadas con  $R=1$ . La banda de absorción Si-N muestra el modo *stretching* asimétrico de actividad fuerte centrado en  $840\text{ cm}^{-1}$ , siendo apenas distinguible el modo asimétrico en  $490\text{ cm}^{-1}$ . La mayor parte del hidrógeno se encuentra enlazado a Si, cuya banda Si-H *stretching* ha sido representada en una escala ampliada en la gráfica de la izquierda.

En la parte izquierda de la gráfica se representan ambas bandas en la misma escala para facilitar la comparación, mientras que en la parte derecha se ha aumentado notablemente la banda Si-H para que se pueda apreciar su variación con la temperatura del proceso de RTA. Los espectros se encuentran desplazados en el eje de ordenadas para poder incluirlos en la misma gráfica. Siguiendo el convenio adoptado en la referencia 5, la magnitud de la absorción no ha sido normalizada al espesor, por lo que sus unidades son adimensionales.

La aplicación del factor de calibración de Lanford y Rand a las áreas de las bandas de absorción conduce a los valores que se muestran en la figura 3.3.2 para el contenido de hidrógeno de las láminas con una composición inicial de  $x=0.97$  ( $R=1$ ). Vemos en esta figura que hay un aumento de la densidad de enlaces Si-H con la temperatura de RTA hasta  $500\text{ °C}$ . En ese mismo rango de temperaturas la densidad de enlaces N-H experimenta un pequeño incremento inicial y comienza a descender a  $400\text{ °C}$ . A temperaturas superiores a  $500\text{ °C}$  tanto la densidad de Si-H como la de N-H disminuyen, y por tanto lo mismo hace su suma, que es la densidad total de hidrógeno enlazado [H].

Los resultados para las muestras con una composición inicial de  $x=1.43\pm 0.02$  ( $R=1.6$ ) son similares a los de  $x=0.97$  excepto en que la concentración de enlaces N-H predomina sobre los Si-H, al revés de lo que ocurría en el caso anterior. En la figura 3.3.3 se muestra la densidad de enlaces Si-H, N-H y el contenido total de hidrógeno enlazado que se obtienen en

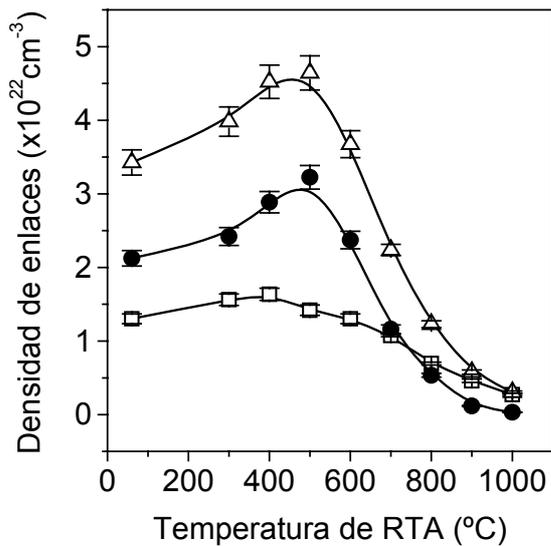


Figura 3.3.2. En las láminas depositadas con  $R=1$  (composición inicial  $x=0.97$ ), los enlaces Si-H (○) predominan sobre los N-H (□). La suma de ambos es el contenido total de hidrógeno enlazado (Δ).

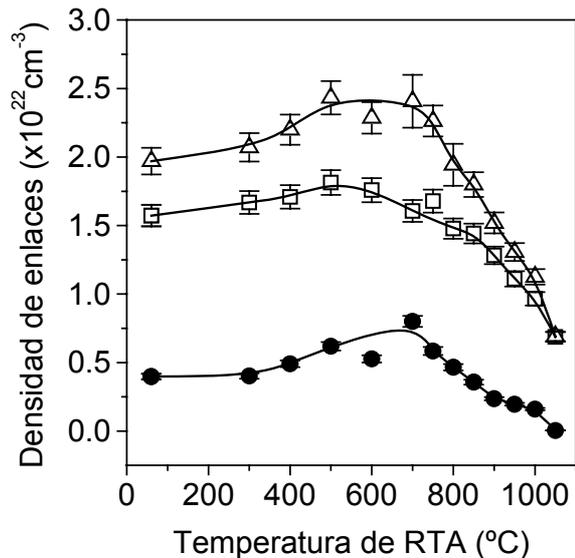


Figura 3.3.3. Densidad de enlaces Si-H (○), N-H (□) y suma de ambos (Δ) para las láminas depositadas con  $R=1.6$  ( $x=1.43$ ). Predomina el hidrógeno enlazado a nitrógeno sobre el enlazado a silicio.

este caso. De nuevo la proporción de enlaces Si-H aumenta a temperaturas moderadas de RTA de forma más pronunciada que los enlaces N-H, y estos comienzan a disminuir a partir de 500 °C mientras que los Si-H continúan aumentando hasta los 700 °C.

Respecto al tercer tipo de láminas, aquellas con  $x=1.55\pm 0.04$ , la figura 3.3.4 muestra los espectros de IR en función de la temperatura del proceso de RTA. En este caso no se detectan enlaces Si-H, por lo que todo el hidrógeno enlazado se encuentra en forma del enlace N-H. La densidad de estos enlaces se representa en la figura 3.3.5 y comienza a disminuir, respecto a su valor para la muestra no recocida, a temperaturas por encima de 900 °C, que es significativamente mayor que para las láminas que presentan ambos enlaces N-H y Si-H. Hasta temperaturas de unos 700 °C se observa también en estas láminas un incremento de la cantidad de hidrógeno enlazado, aunque menor que en los casos anteriores (en los que la mayor parte del aumento de [H] era debido a la formación de enlaces Si-H, que no se detectan en el presente caso).

Si se realiza una representación de Arrhenius del proceso de deshidrogenación de las láminas, como se muestra en la figura 3.3.6, se encuentra que la pérdida del hidrógeno enlazado sigue una ley exponencial descrita por una energía de activación  $E_a$  de la siguiente manera:<sup>36-38</sup>

$$\frac{[H_0] - [H]}{[H]} = Ce^{-(E_a / KT)} \quad (3.3.1.)$$

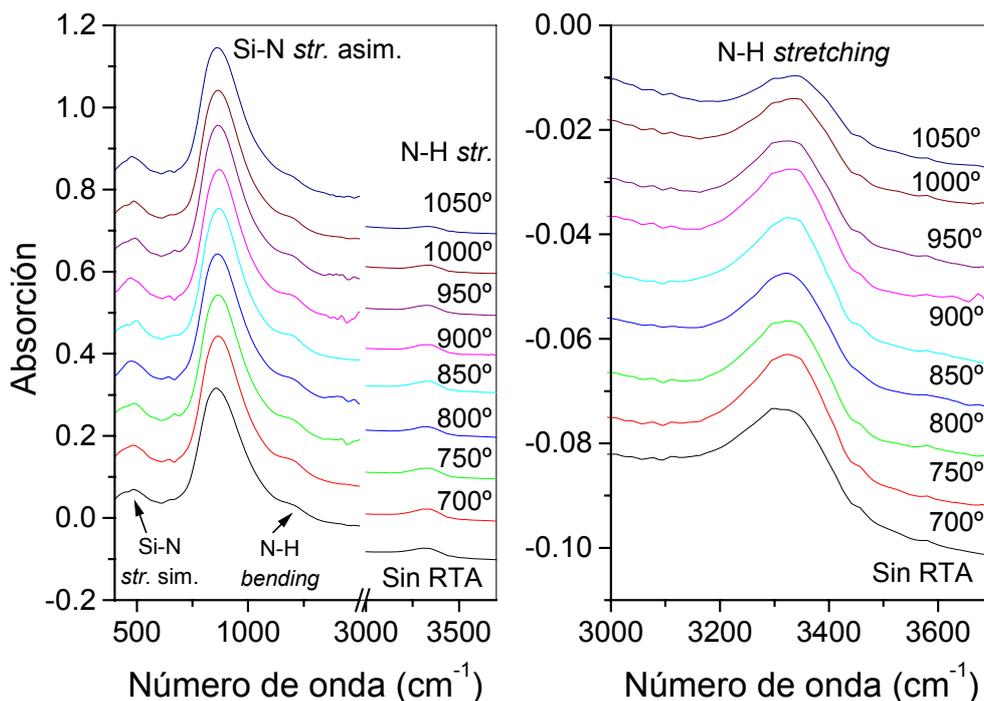


Figura 3.3.4. Espectros de IR de la serie de láminas depositadas con  $R=7.5$ . En la gráfica de la izquierda se muestran las bandas Si-N y N-H en la misma escala. La absorción Si-N *stretching* tiene un modo simétrico débil (también llamado modo *breathing*) situado en  $490\text{ cm}^{-1}$  y un modo asimétrico fuerte cuya posición está entre  $850$  y  $870\text{ cm}^{-1}$ . La banda N-H presenta un modo *bending* fuerte en  $1170\text{ cm}^{-1}$  y un modo *stretching* de actividad media en  $3320\text{ cm}^{-1}$ . Éste último es el que se utiliza para el cálculo de la densidad de enlaces N-H, por lo que ha sido representado en una escala ampliada en la figura de la derecha

donde  $[H_0]$  es la densidad de hidrógeno enlazado a la temperatura en la que se produce el máximo (es decir, a la temperatura a partir de la cual comienza a perderse el hidrógeno).<sup>37, 38</sup>

Esta relación proviene de la integración en el tiempo de la ecuación cinemática<sup>(c)</sup> del proceso de deshidrogenación, cuyo análisis más detallado se hará en el apartado 3.5 al estudiar la evolución de la reacción en función del tiempo. Realizando el ajuste de los datos a esta ley obtenemos que la energía de activación del proceso de pérdida de hidrógeno para las láminas con una composición inicial de  $x=0.97$  es  $E_a=(0.950\pm 0.0016)\text{ eV}$ . Para el caso de las muestras con  $x=1.43$  la energía de activación de la pérdida de hidrógeno es muy similar, aunque ligeramente mayor:  $E_a=(1.22\pm 0.09)\text{ eV}$ . Por último las láminas con la mayor proporción de nitrógeno ( $x=1.55$ ) presentan el mayor valor de la energía de activación con  $E_a=(2.00\pm 0.19)\text{ eV}$ .

En la figura 3.3.6 se muestran los ajustes a partir de los cuales se obtienen las energías de activación de la difusión de hidrógeno para los tres tipos de láminas. En una representación de Arrhenius (logaritmo de la concentración frente a  $1000/T$ ) estos ajustes son una línea recta.

<sup>(c)</sup> La dependencia con la temperatura siguiendo una ley de tipo Arrhenius aparece en esta ecuación proveniente de la constante de velocidad de la ecuación cinemática de la reacción (ver apartado 3.5)

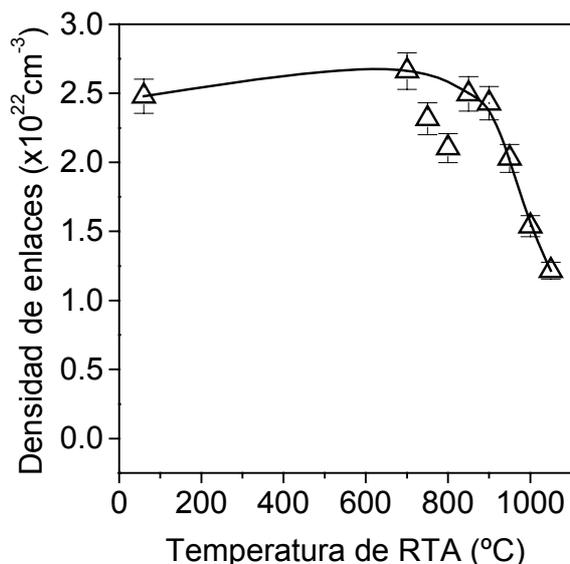


Figura 3.3.5. Densidad de grupos N-H en las láminas depositadas con  $R=7.5$  (composición  $x=1.55$ ). En estas láminas no se detectan enlaces Si-H en el espectro.

La pendiente del ajuste y por tanto el valor de la energía de activación son significativamente mayores en las láminas en las que los enlaces Si-H están ausentes ( $R=7.5$ )<sup>39, 40</sup> que en los otros dos tipos de muestras que sí presentan estos enlaces.

Una vez analizada la concentración de hidrógeno enlazado se puede establecer la primera conexión con la figura 3.2.1 donde se representó la composición del SiN<sub>x</sub>:H dada por el cociente de nitrógeno a silicio ( $x$ ) frente a la temperatura de RTA. En las láminas en las que hay una cantidad de enlaces Si-H observable en el espectro de infrarrojo, es decir, aquellas

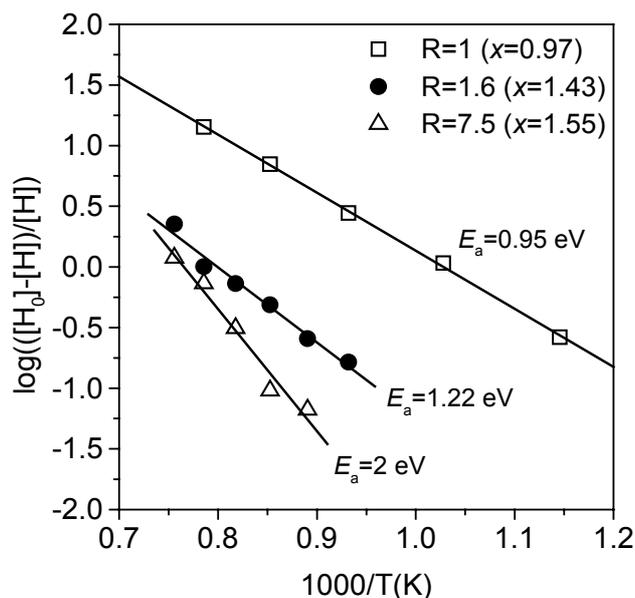


Figura 3.3.6. Representación de Arrhenius del logaritmo de la disminución de la concentración de hidrógeno frente a la inversa de la temperatura para los tres tipos de láminas.

con una estequiometría  $x$  menor de 1.43 se produce una significativa pérdida de nitrógeno a temperaturas de RTA por encima de 600–700 °C. Por el contrario, cuando la proporción de nitrógeno en la lámina aumenta de modo que la concentración de Si-H empieza a ser poco significativa e indetectable en el IR, entonces se deja de observar la pérdida de nitrógeno a las temperaturas altas de recocido. Éste es el caso de las muestras realizadas con una relación de flujo de  $R=7.5$ , que dan una composición inicial de  $x=1.55$ . En el rango de valores de  $R$  entre 1.6 y 7.5 las láminas que resultan son muy parecidas en entre sí y sus características coinciden con las de  $R=7.5$ .

Al aumentar  $R$  por encima de 1.6 desaparecen del todo los enlaces Si-H en el espectro IR, y la evolución de los enlaces N-H con la temperatura es similar a la mostrada en la figura 3.3.5. Estudios anteriores demuestran<sup>1, 32, 41, 42</sup> que a partir de este valor la dependencia de la estequiometría con  $R$  se hace mucho menor y por tanto lo mismo ocurre para aquellos parámetros directamente asociados con la estequiometría, como por ejemplo el *gap* óptico, que se estudiará con detalle en el capítulo 5° dedicado a la absorción óptica. Ello es debido a que una vez sobrepasada la región de percolación entorno a  $x=1.1$  el material adquiere la estructura propia del nitruro de silicio, y aunque puede ocurrir que aún en composiciones ricas en nitrógeno exista en la red una cierta cantidad de enlaces Si-Si, Si-H y orbitales no saturados de Si, que determinarán la estructura de defectos, esta cantidad no es suficiente para

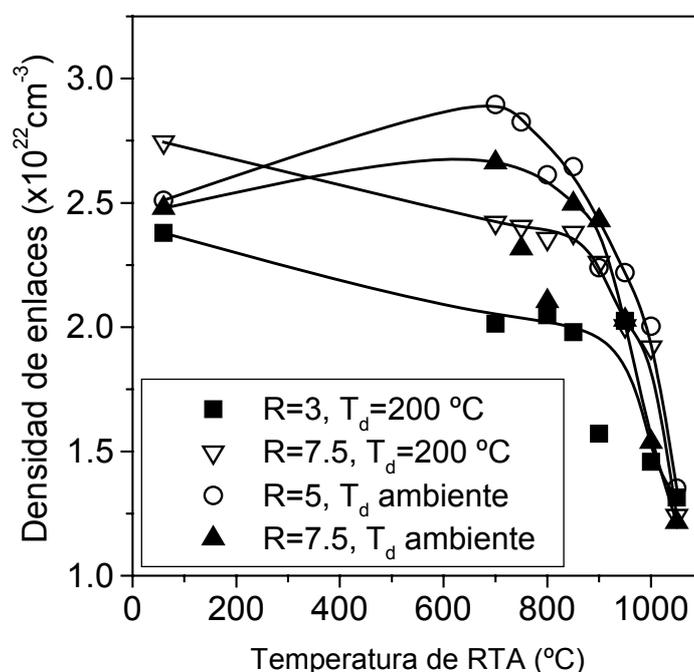


Figura 3.3.7. Densidad de enlaces N-H para diversas láminas en el rango de valores de  $R$  mayores que 1.6. Se observa una clara diferencia en el comportamiento de las láminas crecidas a temperatura ambiente ( $R=5$  y  $R=7.5$ ) respecto a las crecidas a 200 °C ( $R=3$  y  $R=7.5$ ).

tener influencia en el espectro de absorción del IR ni en la estructura de bandas del material. Es decir, que el nitruro deja de presentar las semejanzas con las propiedades del silicio amorfo hidrogenado ( $a\text{-Si:H}$ ) que existen para menores valores de  $x$  debido a la percolación de cadenas de enlaces de Si y/o agrupaciones o *clusters* de estos enlaces.

En el rango de valores de  $R$  mayores que 1.6 la estequiometría aumenta lentamente con  $R$  sólo a causa del aumento de la incorporación de enlaces N-H, que son los que permiten obtener valores de  $x$  por encima del estequiométrico. En la figura 3.3.7 se muestra la densidad de estos enlaces para cuatro tipos de láminas en este rango de  $R$ . Dos de estas láminas están depositadas a temperatura ambiente (una de ellas, la correspondiente a  $R=7.5$ , es la misma que la de la figura 3.3.5), y las otras dos a 200 °C. Se puede apreciar en esta figura como las láminas crecidas sin un calentamiento intencionado del portasubstratos experimentan un incremento de la densidad de enlaces N-H a temperaturas intermedias, con un máximo en torno a 700 °C, cosa que no ocurre para las láminas crecidas a 200 °C, en las que la evolución de la densidad de N-H es decreciente monótonamente. Esta diferencia puede deberse a varios factores, como por ejemplo a una ausencia de hidrógeno atrapado no enlazado en las láminas depositadas a mayor temperatura, o a una red más compacta en la que quedan menos enlaces no saturados de nitrógeno que puedan atrapar átomos de hidrógeno mediante la activación térmica que proporcionan los recocidos a temperaturas intermedias.

### 3.4. REACCIONES QUÍMICAS DE LA RED ACTIVADAS TÉRMICAMENTE.

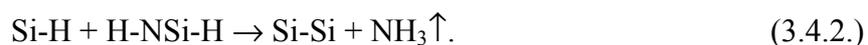
Para tratar de explicar los resultados presentados en los apartados anteriores, consideremos en primer lugar el caso de las láminas que tienen tanto enlaces Si-H como N-H, es decir, aquellas con una composición de  $x=0.97$  y  $x=1.43$ . A temperaturas bajas de RTA hay un incremento de las densidades de enlaces Si-H y N-H debido a la incorporación a la red de parte de los átomos de hidrógeno que se encuentran atrapados en microcavidades<sup>43-45</sup> de la estructura. En las figuras 3.3.2 y 3.3.3 se observa que el incremento de los enlaces Si-H es significativamente mayor que el de los N-H y estos últimos empiezan a disminuir a temperaturas inferiores a las de los primeros, es decir, cuando estos están todavía aumentando. Interpretamos este hecho como una evidencia indirecta de que la siguiente reacción se está produciendo:



Ésta es una reacción estructural bien conocida y estudiada<sup>46</sup> que involucra átomos vecinos de Si y N. Se basa en la tendencia al orden químico, por la cual los enlaces Si-N y Si-H son favorecidos a expensas de los Si-Si y N-H. Los enlaces Si-Si han sido propuestos como

potenciales generadores de defectos en las láminas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  usadas en aplicaciones a dispositivos,<sup>47, 48</sup> Por tanto la formación de enlaces Si-H previene la aparición de enlaces no saturados de silicio que de otro modo se formarían con facilidad por la rotura de enlaces Si-Si.<sup>23, 49-51</sup> Los cálculos de estructura de bandas demuestran que la sustitución de enlaces Si-Si por enlaces Si-H disminuye el borde de la banda de valencia  $E_v$  y por tanto aumenta el *gap* ( $E_g$ ), porque los estados enlazantes  $\sigma$  de la molécula Si-H se encuentran más profundos en el diagrama de bandas que los del grupo Si-Si, mientras que los estados antienlazantes  $\sigma^*$  del enlace Si-H se encuentran casi a la misma energía que los del Si-Si, de modo que el borde de la banda de conducción  $E_c$  apenas se modifica.<sup>52</sup> Estas consideraciones serán importantes para interpretar los resultados del cálculo del *gap* óptico en el capítulo 5°.

A temperaturas por encima de 500 °C para  $R=1$  y 700 °C para  $R=1.6$  disminuyen tanto los enlaces Si-H como N-H (figuras 3.3.2 y 3.3.3) y a partir de 600 °C en el primer caso y 700 °C en el segundo tiene lugar la pérdida de nitrógeno con la consiguiente disminución de la estequiometría  $x$  de la lámina (figura 3.2.1). Estos procesos pueden explicarse a partir de la siguiente reacción:



Ahora tenemos la formación de enlaces Si-Si y la rotura de Si-H, lo que usando el mismo argumento anterior sobre la estructura de bandas, pero en sentido inverso, nos permitirá explicar en el capítulo 5° el comportamiento del *gap* en este rango de temperaturas. Esta reacción es un proceso colectivo de toda la red que sólo es posible gracias a la cooperación de los enlaces Si-H y N-H. De hecho, una prueba adicional de la importancia de este proceso cooperativo es que la energía de disociación del enlace N-H (unos 4.7 eV) y la del Si-H (alrededor de 3.5 eV) son cada una por separado mucho mayores que la energía de activación de la pérdida del hidrógeno de la red que se dedujo de la figura 3.3.6 (0.95 eV en el caso de las láminas con  $R=1$  y 1.22 eV en las de  $R=1.6$ ).

Centrémonos ahora en la láminas con una composición inicial de  $x=1.55\pm 0.04$  (crecidas con  $R=7.5$ ). El espectro de IR de estas láminas muestra la presencia de enlaces N-H, pero no de Si-H, y a temperaturas superiores a 900 °C observamos una pérdida significativa de estos enlaces (figura 3.3.5). Este hecho tendrá también importancia al analizar las propiedades de absorción óptica en el capítulo 5° porque permitirá explicar el comportamiento del *gap* en base a los estados antienlazantes que los grupos =NH introducen por encima del borde de la banda de conducción del nitruro de silicio, elevando el borde de la misma. El proceso de difusión del hidrógeno involucra en este caso pares de grupos SiN-H vecinos. La

reacción de separación del hidrógeno de estos grupos podría ser exotérmica si va acompañada de la formación de especies moleculares y reconstrucción de enlaces Si-N.<sup>37</sup> Sin embargo, veremos en la siguiente sección que en nuestro caso no se detecta en el infrarrojo formación de enlaces Si-N acompañando a este proceso, por lo que creemos que la reacción que tiene lugar es simplemente la efusión de hidrógeno molecular dejando tras de sí enlaces rotos (orbitales no saturados) de nitrógeno, que posiblemente contribuyan a la compensación del balance energético del proceso mediante la formación de enlaces N-N si la posición en que se encuentran lo permite:



Usando valores nominales de energías de enlace puede calcularse el balance energético de las reacciones presentadas en esta sección. Para ello la tabla 3.4.1 incluye los valores de referencia de estas energías.<sup>53-55</sup> Es muy importante sin embargo tener en cuenta que puede haber sensibles variaciones de la energía de un enlace según el entorno químico y físico en el que esté, debido a la identidad de los segundos vecinos más próximos y a efectos de tensiones provocadas por desviaciones de longitudes y ángulos de enlace fuera de sus valores ideales de equilibrio.

<b>Tabla 3.4.1. Valores nominales de energías de enlace<sup>54</sup></b>	
Enlace	Energía (eV)
Si-Si	2.34
Si-N	Valor nominal: 3.45 Valor estimado para SiN <sub>x</sub> : 3.30
Si-H	3.34
N-H	4.05
N-N	1.7
H <sub>2</sub> (g) (H-H)	4.48
N <sub>2</sub> (g) (N≡N)	9.77
NH <sub>3</sub> (g)	11.84

Aplicando estos valores vemos en primer lugar que el balance energético de la reacción 3.4.1 es exotérmico, siendo su parámetro generalizado de interacción:

$$\Omega = E(\text{Si-N}) + E(\text{Si-H}) - E(\text{Si-Si}) - E(\text{N-H}) = +0.25 \text{ eV}. \quad (3.4.4.)$$

Este parámetro es igual a la energía de los enlaces que se forman menos la de los que se rompen y por tanto es opuesto en signo a la variación de entalpía de la reacción, es decir, positivo cuando la reacción es exotérmica (los enlaces que se forman son más fuertes que los que se rompen, de modo que se desprende calor) y negativo cuando es endotérmica (los enlaces más fuertes en conjunto son los que se rompen, de modo que el balance global necesita un aporte energético). La reacción 3.4.1 resulta de un modelo propuesto por Yin y Smith<sup>8, 46, 55-58</sup> que pretende predecir las concentraciones de los diversos enlaces que se forman en el material durante el crecimiento a partir de la minimización de la energía libre de Gibbs de la aleación. Para ello utiliza la termodinámica de equilibrio de las disoluciones, aún siendo conscientes de que este material, y en general todos los sólidos amorfos son compuestos que por definición están lejos de su estado de equilibrio (el cristalino). Pese a la ausencia de orden a larga distancia, las aleaciones amorfas pueden poseer un considerable grado de orden de corto alcance, que se suele referir como ordenamiento químico.

El orden químico corresponde a la preferencia por la formación de enlaces entre átomos distintos y resulta de la tendencia a maximizar la energía química de enlace del material. Los enlaces entre átomos iguales tienden por tanto a evitarse durante el crecimiento debido a que la falta de diferencia de electronegatividad entre los dos átomos hace que el enlace sea más débil. En el otro extremo se encuentra la tendencia al enlace aleatorio, que se refiere a una distribución puramente estadística de tipos de enlace entre vecinos más próximos y responde a la influencia de la entropía, que tiende siempre a favorecer el máximo desorden. En el modelo de energía libre propuesto por Yin y Smith se toman en consideración ambos factores al asumir que a pesar de no ser el proceso de crecimiento un proceso de equilibrio estrictamente hablando, la estructura de enlaces de la lámina se corresponderá con la que trate de favorecer el mayor producto de estabilidad.

La minimización de la entalpía para una aleación determinada tiene lugar cuando la energía química de los enlaces es maximizada. Este límite se corresponde con el mayor orden químico posible, y en el caso del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  equivale a maximizar las concentraciones de enlaces Si-N y Si-H. Este resultado es consistente con la reacción 3.4.1. Por tanto los resultados obtenidos a temperaturas de hasta 500 °C para  $R=1$  y 700 °C para  $R=1.6$  sugieren que los procesos de RTA en estos rangos de temperaturas activan una incorporación del hidrógeno no enlazado que tiene lugar según esta tendencia, en la que los enlaces Si-H se ven favorecidos por encima de los N-H aún a pesar de ser aisladamente más débiles, gracias a que al mismo tiempo tiene lugar una formación de enlaces Si-N que estudiaremos en el siguiente capítulo y una destrucción de enlaces Si-Si cuya repercusión sobre el *gap* óptico veremos en el capítulo 5°.

En el rango de temperaturas más altas, cuando se produce la deshidrogenación de las muestras con  $R=1$  y  $R=1.6$ , hemos propuesto al comienzo de esta sección que es la reacción 3.4.2 la que gobierna este proceso. El balance energético de esta reacción es:

$$\Omega = E(\text{Si-Si}) + E(\text{NH}_3) - E(\text{Si-N}) - 2E(\text{Si-H}) - E(\text{N-H}) = +0.15 \text{ eV.} \quad (3.4.6.)$$

De nuevo el resultado es exotérmico. Se ha supuesto que el átomo de nitrógeno que interviene está enlazado a un solo silicio y a un hidrógeno, mientras que el tercer enlace no está saturado. Si por el contrario este enlace estuviera saturado por otro átomo de silicio, entonces serían dos los enlaces Si-N que habría que romper para liberar el amoníaco y el balance neto del proceso sería endotérmico:  $\Omega=-3.15 \text{ eV}$ . La energía de activación obtenida a partir de los ajustes de la concentración de hidrógeno a la ley de Arrhenius fue de 0.95 eV para  $R=1$  y 1.22 eV para  $R=1.6$ , valores que son muy próximos, como es de esperar puesto que el proceso es el mismo para ambas, pero significativamente inferiores a la energía del enlace Si-H y al balance neto en el caso de que el nitrógeno esté enlazado a dos átomos de silicio. Hay que tener en cuenta sin embargo que, como veremos más adelante con detalle, la reacción transcurre muy probablemente con la constitución de un complejo activado intermedio consistente en la formación de un enlace por puente de hidrógeno entre el nitrógeno y el grupo Si-H, que puede debilitar notablemente a este último rebajando de una manera considerable su energía de enlace y favoreciendo su ruptura y la consiguiente captura del átomo de hidrógeno por el nitrógeno. La formación finalmente de la molécula de amoníaco puede proporcionar el mecanismo de ganancia de energía necesario para completar la efusión del nitrógeno. De todos modos, como un balance energético endotérmico no puede ser nunca superior a la energía de activación, es necesario suponer que los átomos de nitrógeno que abandonan el material por este procedimiento provienen de centros en los que la red está parcialmente constituida y el nitrógeno está enlazado a un solo átomo de silicio.

Para las láminas con  $R=7.5$  desaparecen los enlaces Si-H, lo que a su vez es un indicio de la ausencia de enlaces Si-Si y por tanto de una estructura propia del nitruro de silicio en la que desaparecen (al menos en un nivel que sea detectable por IR) los rasgos de semejanza con el silicio amorfo. En estas láminas sólo la elevada densidad de enlaces N-H será la responsable de determinar su estructura de defectos y por consiguiente sus propiedades eléctricas. El hecho de que no se detecta alteración del cociente N a Si ni siquiera a las temperaturas más elevadas de RTA, y como veremos en el siguiente apartado tampoco hay cambios en la densidad de enlaces Si-N, parece que todo apunta a favor de la hipótesis de que en este caso no hay una concentración significativa de grupos N-H enlazados a un solo átomo de silicio de manera que puedan escapar fácilmente de la red como ocurría en el caso anterior. Puesto que además tampoco hay enlaces Si-H, el proceso de deshidrogenación tiene que transcurrir por un

mecanismo distinto, como efectivamente se refleja en una energía de activación (2.00 eV) muy diferente a la de los casos anteriores (prácticamente el doble). La ecuación 3.4.3 fue la reacción que se propuso para este caso. Su balance energético es:

$$\Omega = E(\text{H}_2) - 2E(\text{N-H}) = -3.62 \text{ eV}, \quad (3.4.7.)$$

que resulta ser endotérmico y superior a la energía de activación. Sin embargo es muy probable que si la disposición estereoquímica de los dos átomos de nitrógeno que quedan con un orbital no enlazado lo permite, se forme un enlace N-N entre ellos, cuya energía de 1.7 eV rebaja el balance neto a 1.92 eV, prácticamente el mismo valor de la energía de activación que se mide experimentalmente. El proceso tiene que transcurrir con la ruptura de dos enlaces N-H, cuya elevada energía de 4.05 eV parece una barrera difícil de superar. Sin embargo veremos en el apartado siguiente que también en este caso el proceso transcurre mediante la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre el grupo N-H y un átomo de nitrógeno próximo, lo que debilita considerablemente la fuerza del enlace y puede contribuir a explicar el reducido valor de la energía de activación.

Por último puede ser interesante hacer alusión a una importante diferencia entre las láminas con  $R=1$  y  $R=1.6$ , que pese a experimentar el mismo mecanismo de deshidrogenación con valores parecidos de la energía de activación, sin embargo lo hacen en rangos de temperatura significativamente distintos (a partir de 500 °C para  $R=1$  y 700 °C para  $R=1.6$ ). Podría esperarse que si el proceso es el mismo debiera ser necesaria la misma energía térmica para provocarlo y por tanto la misma temperatura. Puede haber varias causas por las que esto no es así en este caso. En primer lugar hay que tener en cuenta que en el término pre-exponencial de la ley de Arrhenius aparece la entropía del proceso. Por estar en el factor pre-exponencial no puede afectar a la pendiente del ajuste de la gráfica 3.3.6, pero sí a la ordenada en el origen, es decir, puede desplazar la gráfica. A pesar de que el proceso es el mismo, las láminas son muy distintas entre sí en cuanto a las concentraciones de los enlaces Si-H y N-H, y la entropía del proceso está muchas veces relacionada con concentraciones, por lo que éste puede ser un factor que contribuya a la diferencia. Por otra parte ya se ha hecho notar anteriormente las similitudes estructurales que pueden existir entre la serie  $R=1$  y el silicio amorfo en cuanto a la presencia de cadenas y grupos o *clusters* de enlaces Si-Si, así como en la abundancia de enlaces Si-H. Por eso no hay que descartar la posibilidad de que en estas muestras se esté produciendo en paralelo con el proceso descrito por la ecuación 3.4.2 otro mecanismo de deshidrogenación característico del silicio amorfo<sup>59</sup> y consistente simplemente en la interacción de dos grupos Si-H para dar lugar a la efusión de hidrógeno molecular y un enlace Si-Si:



El balance global de esta reacción es exotérmico (+0.14 eV) y por tanto no condiciona a priori el valor de la energía de activación. Si esta reacción está teniendo lugar podría explicar además que la densidad de enlaces Si-H empiece a disminuir en las láminas con  $R=1$  a 500 °C, es decir, antes de que la pérdida de nitrógeno que predice el proceso 3.4.2 empiece a tener lugar, y que como veremos en el capítulo 5° estas láminas experimentan un descenso del *gap* óptico (consistente con formación de enlaces Si-Si) también a temperaturas inferiores a los 600 °C en que comenzaría a ocurrir la pérdida de nitrógeno dada por la reacción 3.4.2. En este último aspecto el proceso 3.4.8 estaría en cierto modo compensando al mecanismo 3.4.1 que se propuso para el rango de temperaturas moderadas, al producirse simultáneamente con él. Esta hipótesis explicaría la diferencia en la temperatura de arranque del proceso de deshidrogenación entre los dos tipos de láminas, y la actuación de los dos mecanismos en paralelo sería también consistente con que la energía de activación medida para el caso  $R=1$  (0.95 eV) es un poco inferior a la que se obtiene para la serie  $R=1.6$  (1.22 eV).

### 3.5. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE RTA EN LA DENSIDAD DE HIDRÓGENO ENLAZADO.

La razón de desorción experimental del hidrógeno de un material amorfo hidrogenado como el  $a\text{-Si:H}$  o el  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  viene descrita por la cinética de la reacción de deshidrogenación. En nuestro caso hemos propuesto en el apartado anterior que estas reacciones son la 3.4.2 para las muestras con  $R=1$  y  $R=1.6$ , y la 3.4.3 para  $R=7.5$ . De una manera esquemática, a efecto de estudiar su cinemática, estas reacciones pueden escribirse de la siguiente manera:



En el primer caso no se ha considerado la posible captura de un hidrógeno adicional de un grupo Si-H por parte del fragmento de amoníaco para formar una molécula de amoníaco, porque sería un proceso que, de ocurrir, sería posterior a la interacción entre el grupo N-H y Si-H que desencadena la efusión y cuya cinemática es la que queremos estudiar.

Al analizar estas reacciones en el apartado 3.4 se llegó a la conclusión de que el balance energético de la primera podría ser exotérmico (+0.15 eV) si se toma en consideración la mencionada captura del hidrógeno adicional de un grupo Si-H para formar amoníaco y si además el nitrógeno que evoluciona junto con el hidrógeno está enlazado a un solo átomo de silicio. Esta segunda hipótesis parece justificada a la vista de la facilidad con que se produce la efusión del nitrógeno en comparación con las láminas de la serie  $R=7.5$ , en

las que la ausencia de enlaces Si-H y Si-Si hace esperar que la mayoría de los átomos de nitrógeno puedan quedar plenamente integrados en la red con la formación de al menos dos enlaces con silicio por cada átomo de nitrógeno. La otra hipótesis (la captura del átomo de hidrógeno adicional para formar amoníaco) no es necesaria para justificar el proceso de efusión del hidrógeno, porque aunque el balance energético ( $\Omega = -0.45$  eV) se haría endotérmico si esto no ocurre, este aumento de entalpía es inferior a la energía de activación medida tanto en el caso  $R=1$  ( $E_a = 0.95$  eV) como  $R=1.6$  ( $E_a = 1.22$  eV). En este supuesto, la pérdida de enlaces Si-H y N-H se produciría en una proporción de uno a uno, por lo que el hecho experimental (figura 3.3.2) de que en las muestras con  $R=1$  la disminución de la densidad de enlaces Si-H se produce mucho más rápida que la de N-H quedaría atribuido al mecanismo de interacción entre dos enlaces Si-H con efusión de una molécula de hidrógeno, que se propuso en la ecuación 3.4.8 para explicar la diferente temperatura a la que comienza a producirse la deshidrogenación con respecto a las láminas con  $R=1.6$ . Este mecanismo sucede en paralelo y de manera independiente al de la ecuación 3.5.1. Es importante hacer notar que estos modelos que se proponen aquí son esquemas simplificados de un proceso complejo que probablemente involucra muchas reacciones simultáneas que suceden de manera distinta según la composición y los rangos de temperatura. Se ha tratado de reducirlo a unas etapas elementales para poder hacer algunas hipótesis que justifiquen de una manera semi-cuantitativa los resultados experimentales de las medidas y que puedan ayudar a formar una imagen simplificada de la estructura del nitruro y su respuesta a la temperatura. Por eso los comentarios que siguen en esta sección sobre la cinética química se harán basándose solamente en las ecuaciones simplificadas 3.5.1 y 3.5.2, siendo conscientes de que otros procesos pueden estar teniendo lugar en paralelo y que por tanto se trata tan solo de una aproximación al problema.

En primer lugar conviene tener en cuenta la diferencia entre la cinética de una reacción, su equilibrio y su espontaneidad. El grado de espontaneidad viene dado por la energía libre de Gibbs ( $G$ ), de modo que una reacción es espontánea cuando la variación de  $G$  es negativa. Como  $G = H - T \cdot S$  y las variaciones de entalpía ( $H$ ) suelen ser mucho mayores (al menos en un orden de magnitud) que las del término asociado a la entropía ( $S$ ), normalmente una reacción espontánea es también exotérmica (variación de  $H$  negativa). Sin embargo esto no es en absoluto completamente general y puede haber reacciones espontáneas que no son exotérmicas (como la licuefacción del agua). El concepto de espontaneidad no está directamente vinculado a la cinética de la reacción, por lo que puede haber reacciones espontáneas que sean muy lentas, como la oxidación del hierro, o que no ocurran en absoluto

a menos que se las estimule de alguna manera, como la reacción entre hidrógeno y oxígeno para dar agua (luego continúa por sí sola sin necesidad de aportar energía desde el exterior). La velocidad de la reacción tampoco está relacionada con la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ), es decir, que puede haber reacciones cuyo equilibrio esté muy desplazado hacia el lado de los productos debido a un elevado valor de  $K_{eq}$  pero que sean extremadamente lentas (como p. ej. la reacción de monóxido de carbono con óxido nítrico para dar dióxido de carbono y nitrógeno molecular, cuya  $K_{eq}$  es  $10^{16}$ ). Por eso no debe confundirse la constante de equilibrio, que está relacionada con la entalpía y la entropía del proceso a través de la energía libre:

$$K_{eq} = e^{\frac{\Delta G}{RT}}, \quad (3.5.3.)$$

con la constante de velocidad, cuya dependencia con la temperatura viene dada a través de la energía de activación de la reacción mediante la conocida ecuación de Arrhenius:

$$K_v = A e^{\frac{-E_a}{RT}}. \quad (3.5.4.)$$

Las reacciones entre enlaces que estudiamos en nuestro caso (3.5.1 y 3.5.2) son un ejemplo característico en que no puede haber equilibrio químico, porque uno de los productos de la reacción es gaseoso y por tanto no puede darse el proceso inverso. Sin embargo la velocidad con que transcurren viene caracterizada por una energía de activación.

La ecuación de velocidad es una relación de proporcionalidad entre la velocidad ( $v$ ) de la reacción (derivada de la concentración de uno de los productos) y la concentración de determinadas sustancias, generalmente reactivos:  $v = K_v[A]^a[B]^b[C]^c \dots$ . La constante de proporcionalidad de esta relación es la constante de velocidad, y el número de factores es el orden de la reacción ( $n = a + b + c + \dots$ ). El orden de una reacción tiene que deducirse de la ecuación de la velocidad, y ésta tiene que deducirse de pruebas experimentales. En algunos casos puede ocurrir que este orden sea fraccionario y en otros puede ocurrir que no se pueda definir porque no exista ninguna relación de proporcionalidad. La ecuación química estequiométrica no dice en principio nada respecto del orden de reacción.

Cuando la reacción transcurre a través de la formación de un estado de transición entonces puede ocurrir que la energía de activación que se mide experimentalmente coincida con la entalpía de formación del complejo activado. La teoría del estado de transición supone que los reactivos (A y B) se encuentran en equilibrio con un complejo activado (AB)\*:



y que el estado de transición se descompone con una cierta velocidad en los productos:

3.5. Influencia del tiempo de RTA en la densidad de hidrógeno enlazado.



La ecuación de velocidad del proceso será por consiguiente:

$$\frac{d[C]}{dt} = K'_v [(AB)^*] = K'_v K_{eq} [A] \cdot [B] \quad (3.5.7.)$$

y la nueva constante de velocidad:

$$K'_v = K'_v K_{eq} = A e^{\frac{-E'_a}{RT}} e^{\frac{-\Delta G^*}{RT}} = A e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^* + E'_a}{RT}}. \quad (3.5.8.)$$

La ecuación 3.5.8 es de nuevo la ecuación de Arrhenius para la constante de velocidad, pero ahora aparece explícitamente la variación de entropía del proceso de activación (formación del estado de transición) en el factor preexponencial. La energía de activación que se mediría experimentalmente sería  $E_a = \Delta H^* + E'_a$ , pero suponiendo que el complejo activado se descompone rápidamente en los productos esta energía de activación es aproximadamente igual a la variación de entalpía de la formación del estado de transición:  $E_a \approx \Delta H^*$ . En un proceso endotérmico esta variación de entalpía tiene que ser necesariamente mayor que la del proceso global, como se ilustra en la figura 3.5.1.

En las reacciones 3.5.1 y 3.5.2 el estado de transición puede estar constituido por la transferencia del hidrógeno del grupo Si-H o N-H que forma el enlace por puente de hidrógeno hacia el átomo de nitrógeno con que se forma este enlace, y por tanto el complejo activado sería un grupo tipo amonio en el que el átomo de nitrógeno ha capturado un hueco y

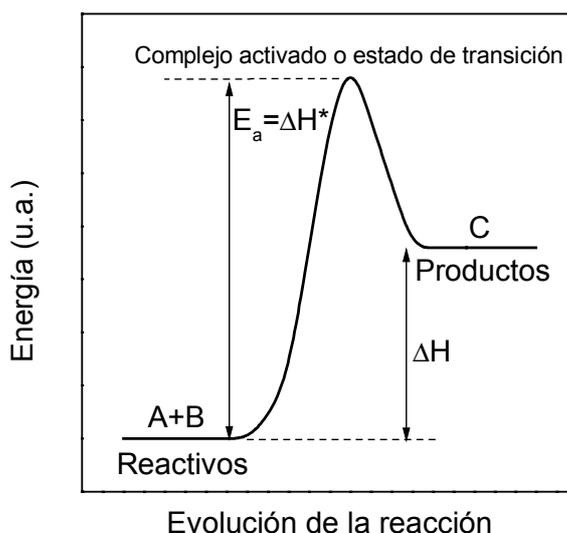


Figura 3.5.1. Ilustración esquemática de la evolución de una reacción endotérmica, mostrando el nivel energético de los productos y reactivos y del estado de transición.

se encuentra en una configuración tetracoordinada cargado positivamente. A partir de este complejo activado se produciría la efusión de los productos: el fragmento de amoniaco (reacción 3.5.1) o la molécula de hidrógeno (reacción 3.5.2), con la formación simultánea de un enlace débil Si-Si o N-N, como se verá en el siguiente capítulo. La evolución con el tiempo de estas reacciones vendrá dada por sus ecuaciones de velocidad, que suponiendo una cinética de segundo orden serían respectivamente las siguientes:

$$\frac{d[NH_2]}{dt} = -\frac{d[N-H]}{dt} = -\frac{d[Si-H]}{dt} = K_1[N-H] \cdot [Si-H] \quad (3.5.9.)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[N-H]}{dt} = K_2[N-H]^2. \quad (3.5.10.)$$

A partir de estas ecuaciones tenemos inmediatamente la relación que describe la razón temporal de desorción del hidrógeno enlazado ( $C(H)$ ) en ambos casos:

$$-\frac{d[C(H)]}{dt} = -\frac{d([N-H] + [Si-H])}{dt} = 2K_1[N-H] \cdot [Si-H] \quad (3.5.11.)$$

$$-\frac{d[C(H)]}{dt} = -\frac{d[N-H]}{dt} = 2K_2[N-H]^2. \quad (3.5.12.)$$

Estas son las ecuaciones cinéticas de deshidrogenación que aparecen habitualmente en la literatura.<sup>36, 38</sup> La dependencia con la temperatura se encuentra implícita en la constante de velocidad ( $K_1$  y  $K_2$ ), donde también aparece la energía de activación en el exponente y la entropía del proceso en el factor preexponencial (ecuación 3.5.8). Para estudiar la dependencia con la temperatura es necesario integrar estas ecuaciones entre un tiempo inicial 0 y un tiempo final  $t$ , que en el caso de los apartados anteriores de este capítulo fue siempre 30 s. En el caso de las láminas que sólo presentan enlaces N-H (ecuación 3.5.12) la integración conduce de manera inmediata a la ecuación 3.3.1 que se usó para ajustar los datos de la figura 3.3.6 en la sección 3.3. Cuando por el contrario están presentes tanto enlaces N-H como Si-H (ecuación 3.5.11) entonces la integración sólo conduce a la ecuación 3.3.1 si hacemos la suposición de que las concentraciones [N-H] y [Si-H] sean aproximadamente iguales. Aunque esta aproximación no es estrictamente cierta para los datos que se analizaron en el apartado 3.3, la buena correlación lineal de los ajustes que se obtuvieron sugiere que puede ser una aproximación válida para calcular un valor estimativo de la energía de activación. Llevando a cabo las integraciones de 3.5.11 y 3.5.12 con esta aproximación y sustituyendo la expresión de la constante de velocidad se llega finalmente a:

$$\frac{C_0(H) - C_t(H)}{C_t(H)} = C_0(H) \cdot t \cdot A e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (3.5.13.)$$

Esta expresión es similar a la utilizada por otros autores para ajustar el contenido de hidrógeno en función de la temperatura a una ley de tipo Arrhenius.<sup>37</sup>

A la vista de las ecuaciones 3.5.11–3.5.13 parece claro que es de esperar una dependencia del proceso de deshidrogenación con la duración del tratamiento térmico, estando gobernada esta dependencia por una cinética de segundo orden, ya que ésta es la que ha conducido a una expresión en función de la temperatura que se ajusta bien a los resultados expuestos en el apartado 3.3. Con el objetivo de verificar esta dependencia temporal se realizó un estudio de la evolución de los parámetros deducidos del espectro de IR para tiempos de RTA entre 10 y 40 s. Los resultados de este estudio concernientes al contenido de hidrógeno se presentan en la figura 3.5.2, que muestra el contenido total de hidrógeno enlazado en función del tiempo de recocido para los tres tipos de muestras en que se centra el estudio. En el caso  $R=7.5$  la temperatura que se ha elegido ha sido la que provoca la máxima deshidrogenación del material dentro del rango de temperaturas en que se ha trabajado, es decir 1050 °C. Para las series  $R=1$  y  $R=1.6$ , además de esta temperatura se ha intentado también una temperatura intermedia en la que, según los resultados del apartado 3.3, fuera de esperar un aumento de la densidad de hidrógeno enlazado. En la serie  $R=1$  se eligió 500 °C, y 750 °C en la de  $R=1.6$ . Tal como refleja la figura, no se puede establecer una evolución temporal en este rango de tiempos, sino que desde 10 hasta 40 s el efecto del proceso de RTA es el mismo. En el capítulo siguiente se analizarán el resto de parámetros que se obtienen del

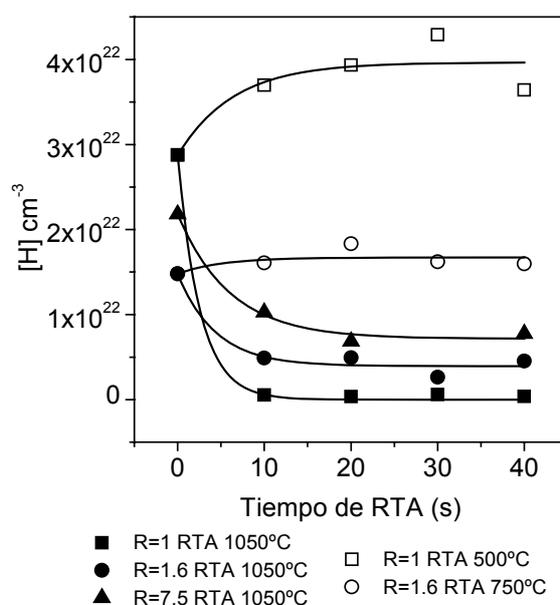


Figura 3.5.2. Densidad de hidrógeno enlazado en función del tiempo de RTA para las muestras y temperaturas arriba indicadas. Las líneas son ajustes exponenciales simplemente para mostrar que toda la variación se produce en los 10 primeros segundos.

espectro de IR y se discutirán diversas causas por las que no se pudo apreciar una dependencia temporal clara en este reducido rango de tiempos.

### 3.6. DETERMINACIÓN COMPARATIVA DEL CONTENIDO DE HIDRÓGENO MEDIANTE ERDA Y FTIR.

En este apartado se lleva a cabo un análisis comparativo de láminas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  mediante ERDA de iones pesados y espectroscopia IR. Esta combinación permite relacionar la composición y la estructura de enlaces, porque el ERDA detecta el número total de especies atómicas presentes en la lámina, sin importar su estado químico, mientras que las bandas del IR son sensibles a su particular configuración de enlaces. Una atención especial se dedica a los efectos de daño de la lámina inducidos por el haz, que provoca pérdidas de hidrógeno y nitrógeno.<sup>60-62</sup> Para el caso de la efusión del hidrógeno se mostrará cómo se puede describir este efecto de manera cuantitativa, permitiendo así la determinación de la composición original de la lámina. Las medidas de ERDA y el análisis de estos resultados fueron realizados por el equipo del Instituto Hahn-Meitner (HMI) de Berlín: Dr. W. Bohne, Dr. J. Röhrich y Dr. B. Selle, dentro de un programa de cooperación hispano-alemana.<sup>63</sup> Especial reconocimiento es debido también al Prof. W. Fuhs por apoyar y contribuir a este trabajo.

Las láminas para este estudio fueron depositadas sobre sustratos de silicio tipo  $p$  de las mismas características que los utilizados en las medidas de RBS/EDX y FTIR. Los espesores estuvieron comprendidos entre 200 y 250 nm. Se seleccionó un valor de  $R$  elevado ( $R=7.5$ ) para asegurarse de que las láminas eran estequiométricas o ligeramente ricas en nitrógeno ( $x=C_N/C_{Si} \geq 1.33$ ), sin ninguna densidad detectable de enlaces Si-H. Este valor de  $R$  es preferible también desde un punto de vista de la evaluación de los datos porque, como se discutió en la sección experimental (figuras 2.3.4 y 2.3.5), los espectros que resultan tienen bordes abruptos y bien definidos. Dos tipos de muestras fueron estudiadas: unas sin ningún tipo de tratamiento posterior al depósito, y otras que fueron sometidas a un recocido térmico rápido a 700 °C durante 30 s.

Se utilizaron haces de iones de  $^{129}\text{Xe}$  con un diámetro de haz de alrededor de 1 mm, obtenidos del acelerador de iones pesados del HMI. La energía a la que fueron acelerados los iones fue de 140 MeV en algunos experimentos y 250 MeV en otros. El sistema de detección descrito en el apartado experimental 2.3.2 permite una sensibilidad comparativamente elevada, con un ángulo sólido de 0.4 msr y un ángulo de detección de 60°, que proporcionan una estadística de medida razonable, incluso para fluencias de iones tan bajas como  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (definimos la magnitud *fluencia* como el cociente entre la dosis de iones y el área irradiada).

La corriente del haz (número de iones incidentes) es controlada con una precisión del 2 % mediante una caja de Faraday de transmisión.<sup>64</sup> El tamaño de la zona irradiada por el haz, necesario para el cálculo de la fluencia, se determina comparando el perfil *gaussiano* de intensidad del haz con la marca visible que deja sobre la superficie de la muestra. Esto introduce la principal causa de error, que se estima en aproximadamente un 15 %.

En las medidas del espectro de infrarrojo de estas láminas introducimos dos significativas innovaciones respecto a las medidas de los apartados anteriores de este capítulo. El motivo es que debido al limitado tamaño de la zona irradiada por el haz, los efectos de la irradiación tienen que ser medidos con una apertura pequeña del haz de luz del espectrofotómetro. Para ello se usaron dos modos distintos de medida: primero un barrido en línea por transmisión a lo largo de la zona dañada, mediante un microscopio de FTIR Perkin-Elmer i-Series (apertura  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ ), y después con un dispositivo condensador del haz con una apertura de 1.2 mm de diámetro en contacto con la muestra y situado junto a la zona irradiada. Esta última opción fue la que se prefirió como base para examinar los cambios de intensidad de las bandas de absorción en el IR en función de la fluencia de iones recibida. Las medidas con microscopio fueron realizadas por el Dr. G. Ellis en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC, mientras que la técnica del dispositivo condensador del haz fue aportada por el Dr. B. Selle.

La figura 3.6.1 muestra un espectro característico de tiempo de vuelo ( $t_0$ -TOF) frente a energía para una lámina de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  sobre substrato de silicio ( $t_0$  es una constante de tiempo que se introduce para compensar los retrasos de señal en el complejo sistema de adquisición de datos, de modo que las lecturas de energía y tiempo sean coincidentes).<sup>65</sup> La rama de Si es el rasgo dominante debido a la contribución del substrato, mientras que las retrodispersiones de N y H, que se originan exclusivamente de la lámina depositada, están confinadas a partes más pequeñas de sus respectivas ramas. El pequeño nivel de señal de C indica un ligero nivel de contaminación que probablemente tiene su origen en impurezas presentes en la cámara de depósito. La señal de oxígeno se observa de manera sistemática en las muestras depositadas con este reactor para una relación de flujos de gases precursores de  $R=7.5$ , y su origen ha sido estudiado en la referencia 66. La escala de colores indica el número de sucesos que corresponden a un par de valores dados de energía y tiempo de vuelo. La mayor densidad de puntos ocurre en la región de la rama de silicio correspondiente a las menores energías y mayores tiempos de vuelo, es decir, a los átomos que provienen del substrato, así como también en la señal de la rama del hidrógeno correspondiente a la lámina. Si para cada valor de la energía se suma el número de puntos que corresponden a ese valor (por separado para

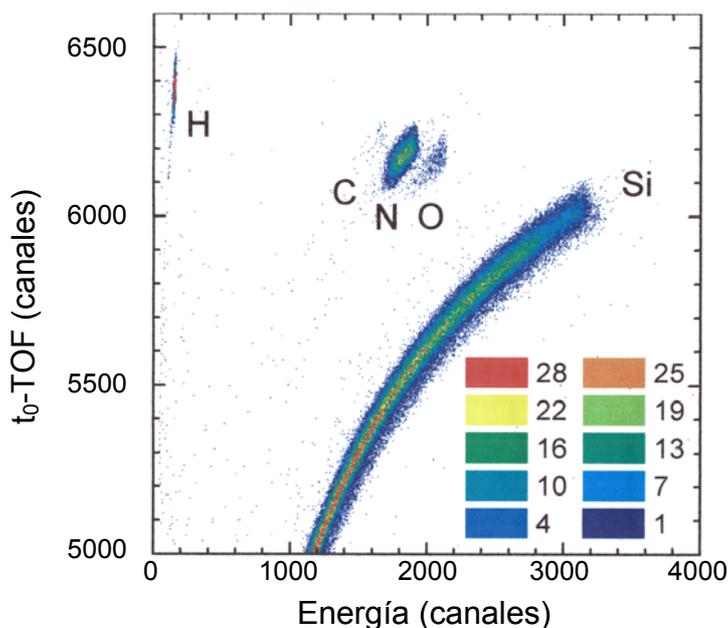


Figura 3.6.1. Espectro de tiempo de vuelo ( $t_0$ -TOF) frente a energía para una muestra de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  de 250 nm de espesor medida con un haz de iones de  $^{129}\text{Xe}$  a una energía de 230 MeV y flujo de  $1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

cada rama de la gráfica) y se representa esa suma en función de la energía, se obtiene una gráfica del rendimiento de la medida (cuentas por canal) para cada átomo (este tipo de gráfica fue el que se presentó en la sección experimental en la figura 2.3.4). Aplicando el programa KONZERT<sup>67</sup> estos datos se pueden convertir en distribuciones en profundidad para cada elemento, tal como se muestra en la figura 3.6.2 para la misma muestra cuyo espectro de dispersión es el representado en la figura 3.6.1. Con el objetivo de determinar las concentraciones medias en tanto por ciento atómico (que se indican en la figura 3.6.2 para cada elemento) los correspondientes espectros en energía han sido ajustados mediante el código de simulación SIMRA<sup>68</sup> suponiendo una composición independiente de la profundidad.

La composición medida cambia significativamente con tiempos largos de exposición al haz de iones, es decir, con las dosis de partículas más altas. Las láminas pierden una cantidad apreciable de átomos de nitrógeno e hidrógeno, mientras que la cantidad de Si permanece constante. El cociente N/Si desciende hacia valores  $x < 1.1$  para flujos que exceden los  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Dado que los datos de dispersión son almacenados suceso a suceso, pueden ser evaluados secuencialmente a medida que el tiempo progresa, es decir, conforme aumenta la fluencia de iones, y por tanto podemos estudiar el efecto de la modificación de la composición en función de la dosis de iones recibida por la muestra.

Como ejemplo, la figura 3.6.3 muestra una gráfica representativa de la concentración media de hidrógeno  $C_H$  y nitrógeno  $C_N$  en función de la fluencia de iones. La efusión del H inducida por los iones se hace evidente para fluencias por encima de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  y tiende a

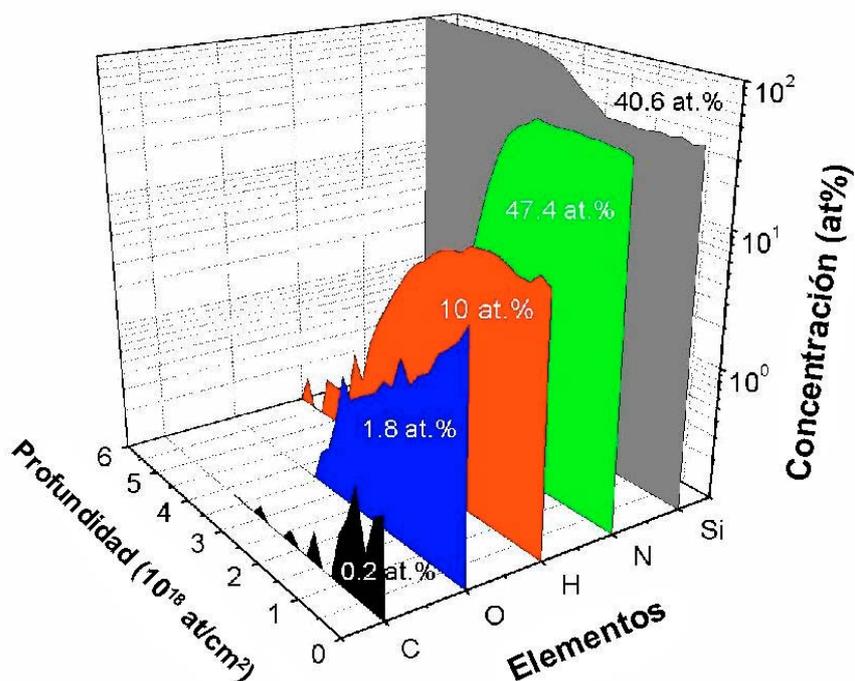


Figura 3.6.2. Perfiles de profundidad calculados para los elementos detectados en la muestra de la figura 3.6.1. La ordenada es una escala logarítmica con el fin de mostrar el rango de concentraciones bajas más claramente. Las concentraciones medias indicadas resultan de un ajuste de simulación que asume una distribución en profundidad constante.

saturarse a las fluencias más altas, por encima de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Un comportamiento similar ha sido encontrado en otros trabajos<sup>60, 61</sup> y puede describirse mediante el modelo de efusión estadística desarrollado por Adel *et al.*<sup>69</sup> En este modelo la concentración  $C$  del elemento volátil después de ser expuesto a una fluencia  $D$  de iones viene dada por:

$$C(D) = [1/C_f + (1/C_0 - 1/C_f) \exp(-K \cdot D)]^{-1} \quad (3.6.1.)$$

Aquí  $C_0$  y  $C_f$  denotan las concentraciones iniciales y finales, respectivamente, y  $K$  es una sección transversal efectiva.

Un ajuste de los puntos experimentales de la figura 3.6.3, correspondientes a los datos del hidrógeno, mediante la ecuación 3.6.1 resulta en  $C_{H,0} = 12.6 \pm 0.2 \text{ \%at.}$ ,  $C_{H,f} = 9.2 \pm 0.2 \text{ \%at.}$  y  $K = (6.7 \pm 1.5) \times 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$ . Esencialmente en todas las láminas estudiadas la efusión del hidrógeno, así como la del nitrógeno, respondían a un ajuste de la ecuación 3.6.1, y los valores de los parámetros resultantes del ajuste no revelaron ninguna diferencia significativa entre láminas no tratadas y las sometidas a RTA. La incertidumbre de la concentración medida es mayor para bajas fluencias debido a la inferior estadística de los sucesos de dispersión detectados. Para fluencias más altas pueden ocurrir desviaciones respecto de la curva debido a inestabilidades de la posición del haz sobre la superficie de la muestra. La

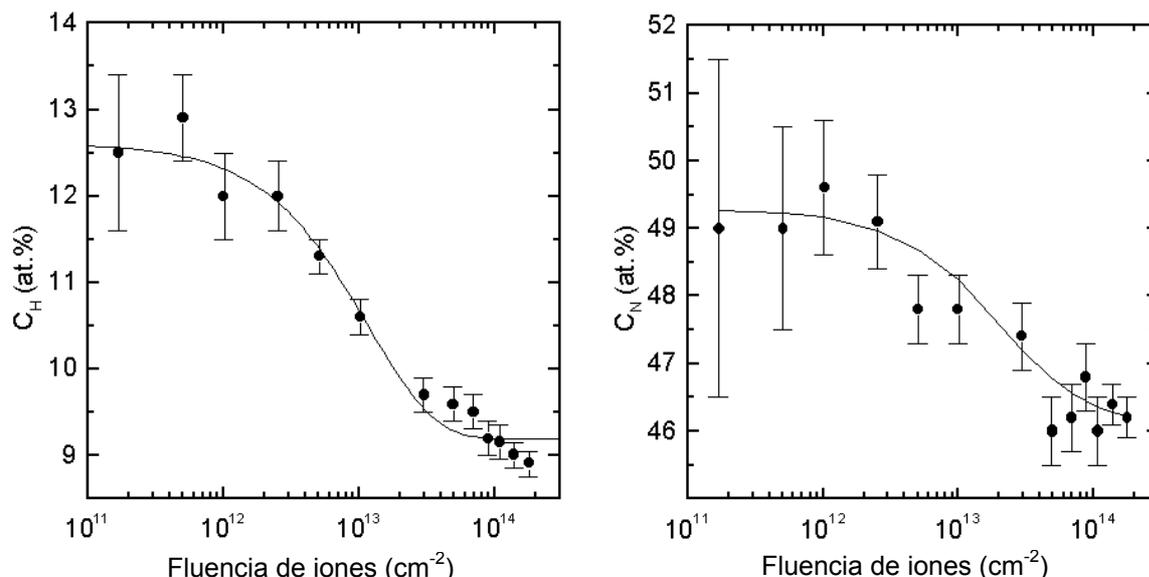


Figura 3.6.3. Concentración de hidrógeno  $C_H$  y de nitrógeno  $C_N$  en una lámina de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  tratada con RTA, en función de la fluencia de iones. La línea indica un ajuste al modelo de efusión descrito por la ecuación 3.6.1.

consecuencia práctica de la figura 3.6.3 es que un análisis de rutina con iones de  $^{129}\text{Xe}$  de 1.1 MeV/amu debería realizarse con fluencias por debajo de  $2$  a  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Si se aplican mayores fluencias la precisión mejora, pero se hace necesario llevar a cabo un elaborado proceso de corrección como el ejemplificado en la figura 3.6.3 para compensar el error sistemático introducido por el dañado iónico.

Las diversas bandas de absorción observadas en el espectro de IR <sup>1, 30, 70</sup> de las láminas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  se usaron para seguir los cambios inducidos por el haz de iones en la configuración de enlaces de las láminas. La figura 3.6.4 presenta una secuencia de espectros de absorción que resultan de un barrido lateral en línea a lo largo de una zona dañada por el haz de iones. Esta secuencia ha sido tomada mediante el microscopio de FTIR. Las intensidades de todas las bandas de absorción observadas exhiben cambios notables conforme la sonda de IR pasa por el centro de la región irradiada. El fenómeno más intrigante es la disminución de la intensidad del modo N-H *stretching* en  $3330 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que el modo Si-H *stretching* en  $2180 \text{ cm}^{-1}$ , que no se detecta fuera de la zona dañada, aparece y emerge conforme la banda N-H disminuye.

Con objeto de medir con más precisión la dependencia de este efecto con la dosis, una serie de muestras fue irradiada con diferentes fluencias de iones y los cambios de las áreas de las bandas N-H y Si-H *stretching* fueron medidos con la técnica del condensador de haz, usando la apertura de 1.2 mm de diámetro. El resultado, que se muestra en la figura 3.6.5, indica una clara tendencia: la irradiación con iones conduce a la formación de enlaces Si-H a

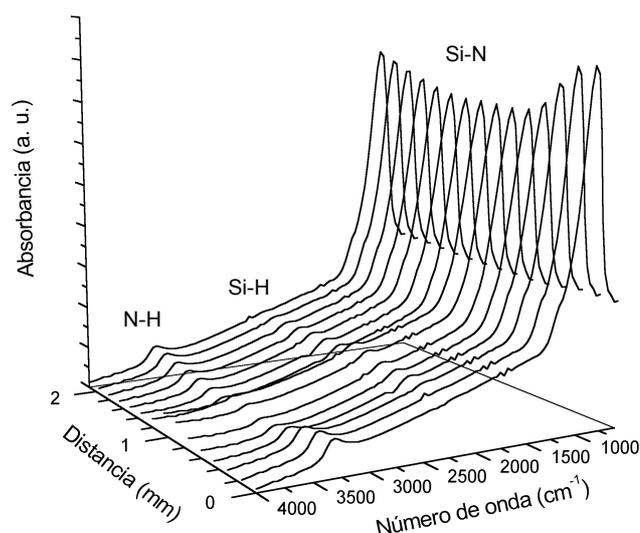


Figura 3.6.4. Espectros de absorción en el infrarrojo de una lámina de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  sobre silicio registrados mediante un microscopio de infrarrojo en posiciones equidistantes a lo largo de un barrido en línea a través de la zona dañada producida por un haz de iones  $^{129}\text{Xe}$  de 140 MeV y una fluencia de  $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . El centro de la región dañada está a una distancia de 1 mm.

expensas de los enlaces N-H, que desaparecen completamente para fluencias mayores de  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Dentro de la precisión experimental la figura 3.6.5 muestra que el comportamiento es el mismo tanto para láminas sin tratar (círculos vacíos) como para aquellas sometidas a un RTA (círculos llenos), así como para las dos energías diferentes aplicadas (140 y 230 MeV). La elevada dispersión de los puntos de datos de la figura 3.6.5 es debida principalmente a la incertidumbre en la determinación del área irradiada para diferentes haces, lo que puede provocar un error en los valores de la fluencia de hasta un 25 %. Además, diferentes tamaños de la zona afectada por el haz tienen influencia en las intensidades de las bandas medidas a través de la apertura, cuyo diámetro es constante. La distribución radial de los iones incidentes no es uniforme y produce un perfil lateral de las alturas de las bandas de absorción (ver figura 3.6.4).

Debido al elevado valor del cociente de flujos de gases  $\text{N}_2/\text{SiH}_4$  durante el depósito, las láminas investigadas en este apartado son ricas en nitrógeno en su composición inicial, con los átomos de hidrógeno enlazados predominantemente a nitrógeno con el objeto de compensar el exceso de nitrógeno en la red. El proceso básico que ocurre durante el bombardeo iónico es la ruptura de estos enlaces N-H, como indica el descenso del correspondiente pico de IR. Si dos átomos de H son liberados simultáneamente dentro del volumen de excitación de un ion incidente pueden formar una molécula de  $\text{H}_2$  y difundirse fuera de la lámina. Este es el proceso que está subyacente en la ecuación 3.6.1 (ver referencia

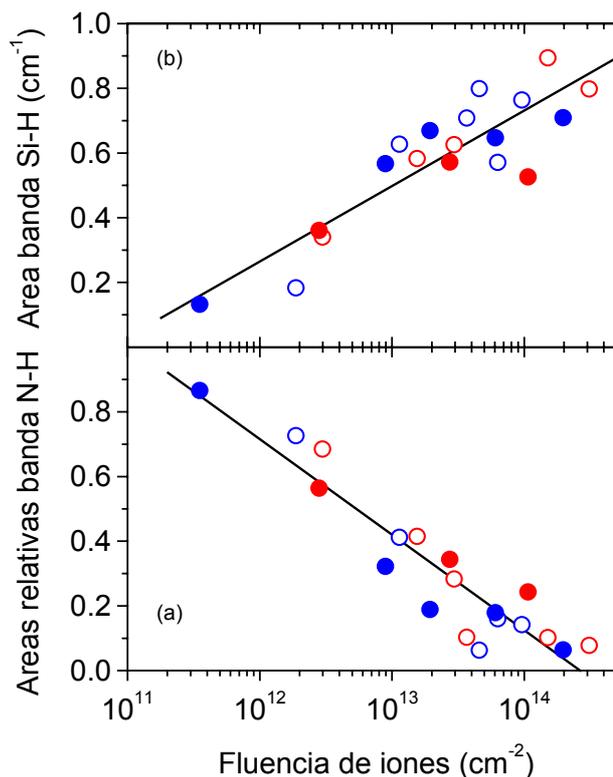


Figura 3.6.5. Áreas de las bandas de los modos de vibración *stretching* N-H (gráfica *a*) y Si-H (gráfica *b*) de una serie de diferentes láminas de SiN<sub>x</sub>:H en función de la fluencia de irradiación de iones. Las áreas de la banda N-H han sido normalizadas a sus valores anteriores a la exposición a los iones. La identificación de los símbolos es la siguiente:

medidas con haz de 140 MeV: ○ láminas no tratadas, ● láminas recocidas  
 medidas con haz de 230 MeV: ○ láminas no tratadas, ● láminas recocidas.

69) y que hemos mostrado que proporciona un buen ajuste a los resultados de ERDA (ver figura 3.6.3). La concentración final  $C_{H,f}$  se alcanza si el átomo de H liberado no encuentra un segundo átomo dentro del volumen de excitación, sino que en vez de ello es recapturado por un átomo de silicio para formar un enlace Si-H. Este proceso competitivo es el responsable del incremento de la banda Si-H en el espectro de IR. Finalmente, para una fluencia de alrededor de  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, cuando la captura por Si es mucho más probable que la formación de hidrógeno molecular, no se producen más cambios en la concentración total de H. Como resultado, todos los átomos de H restantes en la lámina habrán sido redistribuidos desde la configuración N-H a la Si-H.

Para las láminas de SiN<sub>x</sub>:H la relación entre la concentración total de hidrógeno  $C_H$  y el área  $A$  de las bandas de absorción de los modos N-H y Si-H *stretching* viene dada por:<sup>5</sup>

$$C_H = a \cdot (b \cdot A_{N-H} + A_{Si-H}), \quad (3.6.2.)$$

donde  $a$  es la constante de calibración y  $b$  es el cociente de intensidad de oscilación para ambos modos. A partir de los experimentos descritos en este apartado nos encontramos con un conjunto de muestras con diversos valores del cociente de las áreas de las bandas del IR, y

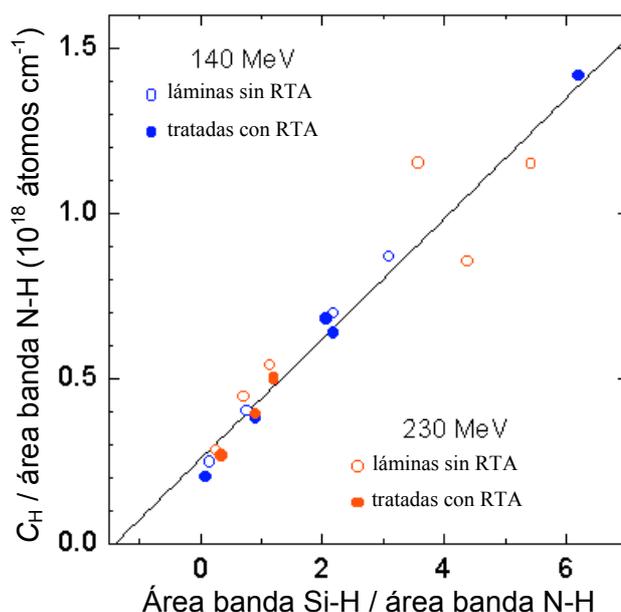


Figura 3.6.6. Gráfica de  $C_H/A_{N-H}$  en función de  $A_{Si-H}/A_{N-H}$  para un conjunto de muestras irradiadas con diferentes fluencias de iones. La línea es un ajuste de regresión lineal que verifica la validez de la ecuación 3.6.2. Círculos abiertos: láminas sin tratamiento posterior al depósito. Círculos llenos: láminas tratadas con RTA. La energía del haz de iones empleado se distingue con los colores indicados en la figura.

cuyas concentraciones totales de hidrógeno han sido determinadas mediante ERDA. Si dividimos la ecuación 3.6.2 por  $A_{N-H}$  y trazamos gráficamente  $C_H/A_{N-H}$  frente a  $A_{Si-H}/A_{N-H}$ , nuestros datos pueden ser ajustados a una línea recta, como se muestra en la figura 3.6.6. De la pendiente de la recta y del corte por cero se obtienen los valores de las constantes:  $a=(1.8\pm 0.1)\times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$  y  $b=1.4\pm 0.2$ . Éste último valor coincide bien con el cociente de intensidades de oscilación que se da en el trabajo de Lanford y Rand,<sup>5</sup> mientras que la constante de calibración es en nuestro caso superior en un factor de 1.3 (en la referencia 5 los autores obtienen  $a=1.36\times 10^{17} \text{ cm}^{-1}$ ).

En este apartado se ha intentado mostrar cómo el ERDA de iones pesados de alta energía puede ser aplicado con éxito para el análisis de la composición de las láminas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , proporcionando las concentraciones atómicas absolutas de todos los elementos involucrados, incluyendo el hidrógeno. Para fluencias bajas de iones (entorno a  $2\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) las pérdidas de H y N inducidas por los iones son más pequeñas que la incertidumbre experimental y pueden ser despreciadas. El medir a mayores fluencias mejora la precisión, pero necesita de un procedimiento corrector para obtener la composición original de la lámina. Al aumentar la dosis de iones se encontró que la densidad de enlaces Si-H aumentaba a expensas de la de N-H. Por tanto concluimos que la pérdida de hidrógeno inducida por los iones es debida a la ruptura de enlaces N-H seguida de la formación y efusión de moléculas de

hidrógeno. Además, la captura de H por Si surge como un eficiente proceso competitivo. Combinando los datos de ERDA y espectroscopia IR hemos confirmado el valor del cociente de intensidades de oscilación de las bandas N-H y Si-H *stretching* dado en la Ref. 5, pero obtenemos un factor de calibración ligeramente mayor que relaciona las intensidades de estas bandas con la concentración de H. Esto significa que los datos de densidad de hidrógeno que se han dado en el apartado 3.3 de este capítulo están ligeramente sobre-estimados. Es conveniente advertir también que cuando la causa de la modificación en el contenido total de hidrógeno y en las áreas de las bandas de absorción en el infrarrojo es la temperatura de RTA, en lugar de la incidencia del haz de iones, puede que ocurran variaciones en el cociente entre hidrógeno enlazado y no enlazado que alterarían la relación de proporcionalidad entre las áreas de las bandas y el contenido total de hidrógeno.

## REFERENCIAS.

- 
- <sup>1</sup> S. García, I. Mártil, G. González-Díaz, E. Castán, S. Dueñas, y M. Fernández, *J. Appl. Phys.* **83**, 332 (1998).
  - <sup>2</sup> S. García, “Láminas delgadas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  y  $\text{SiO}_x$  depositadas mediante la técnica ECR-CVD para su aplicación en estructuras MIS”, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1996.
  - <sup>3</sup> D. G. Park, M. Tao, D. Li, A. E. Botchkarev, Z. Fan, Z. Wang, S. N. Mohammad, A. Rockett, J. R. Abelson, H. Morkoc, A. R. Heyd, y S. A. Alterovitz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2674 (1996).
  - <sup>4</sup> Z. Lu, S. S. He, Y. Ma, y G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids* **187**, 340 (1995).
  - <sup>5</sup> W. A. Lanford y M. J. Rand, *J. Appl. Phys.* **49**, 2473 (1978).
  - <sup>6</sup> D. V. Tsu, G. Lucovsky, y M. J. Mantini, *Phys. Rev. B* **33**, 7069 (1986).
  - <sup>7</sup> W. D. Brown y M. A. Khaliq, *Thin Solids Films* **186**, 73 (1990).
  - <sup>8</sup> Z. Yin y F. W. Smith, *Phys. Rev. B* **42**, 3666 (1990).
  - <sup>9</sup> D. Landheer, G. C. Aers, G. I. Sproule, D. W. Lawther, P. J. Simpson, G. R. Massourmi, y S. Y. Tong, *J. Appl. Phys.* **79**, 2458 (1996).
  - <sup>10</sup> W. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, M. F. C. Willemsen, y W. M. v. d. Wijgert, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 893 (1985).
  - <sup>11</sup> R. Szweda, *Physica I* **29B**, 435 (1985).
  - <sup>12</sup> Q. A. Shams y W. D. Brown, *Microelectronics Journal* **20**, 49 (1989).
  - <sup>13</sup> J. N. Chiang y D. W. Hess, *J. Appl. Phys.* **67**, 6851 (1990).
  - <sup>14</sup> D. L. Smith, A. S. Alimonda, C. Chen, S. E. Ready, y B. Wacker, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 614 (1990).
  - <sup>15</sup> D. L. Smith, A. S. Alimonda, y F. J. von Preissig, *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 551 (1990).
  - <sup>16</sup> M. Maeda y H. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **58**, 484 (1985).
  - <sup>17</sup> E. Bustarret, M. Bensusoda, M. C. Habrard, J. C. Bruyère, S. Poulin, y S. C. Gujrathi, *Phys. Rev. B* **38**, 8171 (1988).
  - <sup>18</sup> J. C. Bruyère, B. Reynes, C. Savall, y C. Roch, *Thin Solid Films* **221**, 65 (1992).
  - <sup>19</sup> C. Savall, E. Bustarret, J. P. Stoquert, y J. C. Bruyère, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **284**, 77 (1993).

- 
- <sup>20</sup> J. C. Bruyère, C. Savall, B. Reynes, M. Brunel, y L. Ortega, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 713 (1993).
- <sup>21</sup> C. Savall, J. C. Bruyère, y J. Krautwurm, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 565 (1995).
- <sup>22</sup> C. Savall, J. C. Bruyère, y J. P. Stoquert, *Thin Solid Films* **260**, 174 (1995).
- <sup>23</sup> S. Hasegawa, M. Matsuda, e Y. Kurata, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 741 (1991).
- <sup>24</sup> S. Hasegawa, M. Matuura, e Y. Kurata, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1272 (1986).
- <sup>25</sup> S. Hasegawa, M. Matuura, H. Anbutu, e Y. Kurata, *Philos. Mag. B* **56**, 633 (1987).
- <sup>26</sup> S. Hasegawa, H. Anbutu, e Y. Kurata, *Philos. Mag. B* **59**, 365 (1989).
- <sup>27</sup> S. Hasegawa, M. Matsuda, e Y. Kurata, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2211 (1990).
- <sup>28</sup> S. Hasegawa, Y. Amano, T. Inokuma, e Y. Kurata, *J. Appl. Phys.* **72**, 5676 (1992).
- <sup>29</sup> H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond, y S. Kalbitzer, *Phys. Stat. Sol. B* **100**, 43 (1980).
- <sup>30</sup> S. García, J. M. Martín, M. Fernández, I. Mártil, y G. González-Díaz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 826 (1995).
- <sup>31</sup> S. García, D. Bravo, M. Fernández, I. Mártil, y F. J. López, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3263 (1995).
- <sup>32</sup> S. García, J. M. Martín, I. Mártil, M. Fernández, y G. González-Díaz, *Philos. Mag. B* **73**, 487 (1996).
- <sup>33</sup> I. Sieber, A. Schöpke, y B. Selle, *Fresenius J. Anal. Chem.* **353**, 639 (1995).
- <sup>34</sup> A. E. T. Kuiper, S. W. Koo, F. H. P. M. Habraken, y T. Tamminga, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1**, 62 (1983).
- <sup>35</sup> M. Maeda y H. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **58**, 484 (1985).
- <sup>36</sup> Y. L. Khait, R. Weil, R. Beserman, W. Beyer, y H. Wagner, *Phys. Rev. B* **42**, 9000 (1990).
- <sup>37</sup> Z. Lu, P. Santos-Filho, G. Stevens, M. J. Williams, y G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 607 (1995).
- <sup>38</sup> R. C. Budhani, R. F. Bunshah, y P. A. Flinn, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 284 (1988).
- <sup>39</sup> T. P. Smirnova y L. V. Yakovkina, *Thin Solid Films* **293**, 6 (1997).
- <sup>40</sup> W. M. Arnold Bik, R. N. H. Linssen, F. H. P. M. Habraken, W. F. van der Weg, y A. E. T. Kuiper, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2530 (1990).
- <sup>41</sup> S. García, J. M. Martín, I. Mártil, M. Fernández, y G. González-Díaz, *Thin Solid Films* **317**, 116 (1998).
- <sup>42</sup> S. García, J. M. Martín, I. Mártil, M. Fernández, E. Iborra, y G. González-Díaz, *J. Non-Cryst. Solids* **187**, 329 (1995).
- <sup>43</sup> R. E. Norberg, D. J. Leopold, y P. A. Fedders, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 124 (1998).
- <sup>44</sup> H. J. Stein, V. A. Wells, y R. E. Hampy, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 1750 (1979).
- <sup>45</sup> H. J. Stein, S. M. Myers, y D. M. Follstaedt, *J. Appl. Phys.* **73**, 2755 (1993).
- <sup>46</sup> Z. Yin y F. W. Smith, *Phys. Rev. B* **43**, 4507 (1991).
- <sup>47</sup> Y. Roizin, *J. Non-Cryst. Solids* **137-138**, 61 (1991).
- <sup>48</sup> K. Winer, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1759 (1989).
- <sup>49</sup> M. Stutzmann, *Philos. Mag. B* **60**, 531 (1989).
- <sup>50</sup> Z. E. Smith y S. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 688 (1987).
- <sup>51</sup> M. Stutzmann, *Philos. Mag. B* **56**, 63 (1987).
- <sup>52</sup> J. Robertson, *Philos. Mag. B* **63**, 47 (1991).
- <sup>53</sup> J. Robertson, *Philos. Mag. B* **69**, 307 (1994).
- <sup>54</sup> I. N. Levine, "Fisicoquímica", McGrawHill, Madrid (1991).
- <sup>55</sup> F. W. Smith y Z. Yin, *J. Non-Cryst. Solids* **137-138**, 871 (1991).
- <sup>56</sup> Z. Yin y F. W. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 972 (1991).
- <sup>57</sup> Z. Yin y F. W. Smith, *J. Non-Cryst. Solids* **137-138**, 879 (1991).
- <sup>58</sup> Z. Yin y F. W. Smith, *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 489 (1989).

- <sup>59</sup> D. K. Biegelsen, R. A. Street, C. C. Tsai, y J. C. Knights, *Phys. Rev. B* **20**, 4839 (1979).
- <sup>60</sup> J. A. Davies, J. S. Foster, y S. R. Walker, *Nucl. Instr. Meth. B* **136-138**, 594 (1998).
- <sup>61</sup> S. G. Wallace, A. C. Kockelkoren, M. G. Boudreau, P. Mascher, J. S. Foster, y J. A. Davies, *Materials Science Forum* **248-249**, 381 (1997).
- <sup>62</sup> S. R. Walker, J. A. Davies, J. S. Forster, S. G. Wallace, y A. C. Kockelkoren, *Nucl. Instr. Meth. B* **136-138**, 707 (1998).
- <sup>63</sup> W. Bohne, W. Fuhs, J. Röhrich, B. Selle, G. González-Díaz, I. Mártil, F. L. Martínez, y A. del Prado, *Surface and Interface Analysis*, aceptado para publicación, referencia SIA E109.
- <sup>64</sup> W. Bohne, S. Hessler, y G. Röschert, *Nucl. Instr. Meth. B* **113**, 78 (1996).
- <sup>65</sup> W. Bohne, J. Röhrich, y G. Röshert, *ECAART 5*, Eindhoven 25-30 agosto 1997.
- <sup>66</sup> S. García, J. M. Martín, M. Fernández, I. Mártil, y G. González-Díaz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 826 (1995).
- <sup>67</sup> A. Bergmaier, G. Dollinger, y C. M. Frey, *Nucl. Instr. Meth. B* **99**, 488 (1995).
- <sup>68</sup> M. Mayer, *SIMRA Users Guide*, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, 1997.
- <sup>69</sup> M. E. Adel, O. Amir, R. Kalish, y L. C. Feldman, *J. Appl. Phys.* **66**, 3248 (1989).
- <sup>70</sup> D. Landheer, K. Rajesh, D. Masson, J. E. Hulse, y T. Quance, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2931 (1998).

## *CAPÍTULO 4*

### *ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA*

#### *DEL $\alpha$ -SiN<sub>x</sub>:H*



#### 4.1. INTRODUCCIÓN.

Después de haber analizado en el capítulo anterior las concentraciones de los elementos químicos presentes en las muestras de  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , trataremos a continuación de los enlaces que estos elementos forman y de los defectos que aparecen en la estructura de enlaces. Con este fin procuraremos obtener toda la información que los espectros de IR pueden proporcionar. Mientras que en el capítulo 3º sólo se hizo uso del área de las bandas de absorción Si-H y N-H *stretching*, en este capítulo estudiaremos además su posición, así como el área, posición y anchura de la banda Si-N del modo *stretching* asimétrico.

Del mismo modo que se hizo con el contenido de hidrógeno en los apartados 3.3 y 3.5, también aquí se presentarán resultados correspondientes a muestras crecidas con valores de  $R$  intermedios entre 1.6 y 7.5, así como de láminas recocidas con procesos de RTA de duración comprendida entre 10 y 40 s. Las conclusiones en ambos casos serán las mismas a las que se llegó en el capítulo anterior. Por un lado, que cuando la relación de flujos de gases precursores durante el depósito ( $R$ ) supera el valor 1.6, la desaparición de los enlaces Si-H del espectro de IR hace que las características de la lámina obtenida sean menos sensibles a las variaciones de  $R$ , es decir, que las muestras son muy similares entre sí en el rango de valores de  $R$  entre 1.6 y 7.5. Y por otro lado, respecto al tiempo de los procesos de RTA, veremos que no se producen variaciones significativas de sus efectos en ese rango de duraciones.

La estructura de defectos se ha estudiado mediante resonancia de espín electrónico (ESR). No se han podido detectar enlaces no saturados de nitrógeno, pese a aplicar diversos procedimientos para favorecer su detección (iluminación con luz UV y deshidrogenación de la lámina). Por el contrario sí se ha identificado la señal del enlace no saturado de silicio y ha sido posible determinar la densidad de estos orbitales y su evolución con la temperatura. Al intentar relacionar estos resultados con los cambios en el contenido de hidrógeno se ha encontrado que la comparación se ve dificultada por los diferentes órdenes de magnitud de ambas cantidades. Como veremos en el último apartado del capítulo, debido al valor negativo de la energía de correlación del defecto de silicio, sólo una pequeña fracción de su densidad total se detecta mediante ESR, lo que resulta en una magnitud que está varios órdenes por debajo de la densidad de enlaces Si-H. Por consiguiente es difícil establecer una relación directa entre ambas densidades, y creemos que los cambios observados en la densidad de espines magnéticamente activos se deben más bien a reacciones de transferencia e carga entre ellos que a la pasivación de enlaces rotos de silicio por átomos de hidrógeno.

## 4.2. ANCHURA Y POSICIÓN DE LAS BANDAS DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO.

En esta sección se analizará cómo evolucionan las posiciones de los máximos de las bandas y su anchura a mitad de altura ( $FWHM$ , o *full width at half maximum*) en función de la temperatura del proceso de RTA al que ha sido sometida la lámina. Se sabe<sup>1, 2</sup> que una forma *gaussiana* proporciona una descripción razonable de las bandas de absorción en los materiales amorfos, particularmente para coeficientes de absorción mayores que  $200\text{ cm}^{-1}$ , y de hecho la experiencia confirma que en general aquellas bandas que presentan una apariencia más compleja es porque son en realidad una superposición de varias curvas *gaussianas* que se pueden asignar a distintos enlaces o a un mismo enlace con distintos entornos químicos. La posición del máximo de la banda es por tanto una característica que identifica al enlace cuya vibración produce la absorción, y también a los vecinos más próximos de los átomos que lo constituyen.

La anchura de la banda, caracterizada por el parámetro  $FWHM$ , es indicativa del grado de desorden de la red en tanto que refleja la dispersión de los ángulos de enlace de los átomos responsables de la absorción en torno a su valor de equilibrio.<sup>3-6</sup> Por eso los materiales amorfos suelen presentar bandas de absorción relativamente anchas en comparación con otros compuestos. Algunos valores característicos de  $FWHM$  son por ejemplo  $110\text{ cm}^{-1}$  para la banda N-H y  $130\text{ cm}^{-1}$  para la banda Si-H ( $100\text{ cm}^{-1}$  en  $a\text{-Si:H}$ ).<sup>1, 7</sup>

La principal banda de absorción de la matriz del  $\text{SiN}_x$  es la debida a los enlaces entre los átomos de silicio y nitrógeno, cuyo máximo para un nitruro de silicio aproximadamente estequiométrico está en torno a  $850\text{ cm}^{-1}$ .<sup>8-10</sup> El desorden en la configuración de los enlaces Si-N debido a la distorsión de la red determinará la anchura de esta banda. Factores como fluctuaciones en los ángulos de enlace o modificaciones en la estructura causadas por la efusión del hidrógeno pueden resultar en un incremento del desorden en la geometría del enlace Si-N, produciendo un ensanchamiento de la banda, mientras que la relajación estructural del estrés activada térmicamente a temperaturas moderadas puede dar lugar a un estrechamiento. Además de los ángulos de enlace, los posibles diferentes ordenamientos atómicos alrededor de los enlaces<sup>5</sup> también influyen en la dispersión de los valores de frecuencia de la oscilación.

### 4.2.1. Banda del enlace silicio-nitrógeno.

La principal región de absorción del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  en el IR se presenta entre  $400$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$  y está producida por la matriz de enlaces Si-N. Consta de dos bandas que normalmente están bien diferenciadas: la banda de la vibración Si-N asimétrica centrada entre  $830$  y  $870\text{ cm}^{-1}$  (según cuál sea la composición), y la correspondiente vibración simétrica situada en  $490\text{ cm}^{-1}$  y también

llamada modo *breathing* de los tres átomos de silicio enlazados al nitrógeno. Esta última es mucho más débil que la primera y puede incluso quedar confundida con el ruido de la línea de base, o ser difícil de cuantificar por estar situada justo en el borde de la región de trabajo del espectrofotómetro, que arranca en  $400\text{ cm}^{-1}$ . Por este motivo analizaremos solamente la banda del modo asimétrico de vibración. Los vectores de desplazamiento asociados con ambos modos de vibración se ilustran en la figura 4.2.1. Además, en esta región de absorción pueden aparecer superpuestos a las bandas de la matriz Si-N otros picos debidos a la presencia del hidrógeno, principalmente la vibración Si-H *wagging* en  $630\text{ cm}^{-1}$  y la N-H *bending* en  $1180\text{ cm}^{-1}$ .<sup>1, 8, 10, 11</sup> Sólo esta última se detecta en las láminas que se analizan en esta tesis, y únicamente en aquellas en que la concentración de enlaces N-H predomina sobre los Si-H, es decir para  $R$  mayor o igual que 1.6. En estos casos aparece como un *hombro* en el lado de altas frecuencias del pico Si-N asimétrico.

A continuación pasamos a describir la posición y anchura de la banda Si-N *stretching* asimétrica en torno a  $850\text{ cm}^{-1}$ , que además de ser la más importante en esta región de absorción, es también la que proporciona una información más interesante. La figura 4.2.2 muestra la anchura de esta banda en función de la temperatura de RTA para los tres tipos de láminas en que se centra el estudio, y la figura 4.2.3 para las láminas con  $R=3$  y  $R=5$ . Se puede apreciar que existe una significativa disminución de este parámetro hasta una temperatura de  $900\text{ °C}$  en las láminas depositadas con  $R=3$ ,  $R=5$  y  $R=7.5$ . A partir de esta temperatura se produce un incremento de la anchura de la banda, en coincidencia con el inicio del proceso de efusión del hidrógeno enlazado que se describió en el apartado 3.3. Parece por tanto que los procesos térmicos a temperaturas de hasta  $900\text{ °C}$  inducen en estas láminas una relajación estructural y una redistribución de ángulos de enlace hacia sus valores de equilibrio, que se traducen en una disminución de la dispersión en frecuencia de la vibración

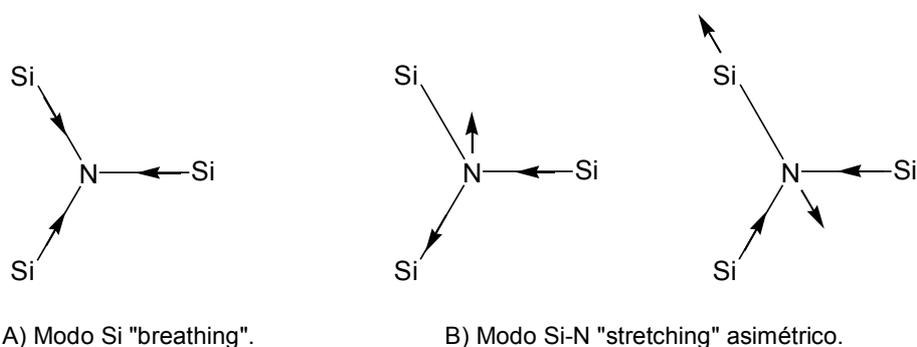


Figura 4.2.1. Vectores de desplazamiento de los modos de vibración Si-N. A la izquierda se representa el modo Si-N *stretching* simétrico, también llamado vibración *breathing* del Si, y a la derecha dos posibles vibraciones del modo Si-N *stretching* asimétrico.

de este enlace. Por el contrario, a temperaturas por encima de 900 °C el proceso de deshidrogenación debido a la rotura de enlaces N-H y la consiguiente efusión del hidrógeno introduce desorden en la estructura y la anchura de la banda aumenta.

En el caso de las láminas crecidas con  $R=1.6$  el parámetro  $FWHM$  refleja un ordenamiento hasta la temperatura de 400–500 °C, a partir de la cual comienza a aumentar la anchura del pico de absorción en coincidencia de nuevo con el inicio de la pérdida de enlaces N-H, aunque la densidad de enlaces Si-H continúa aumentando hasta 700 °C. Por último, en el caso  $R=1$  no hay descenso inicial del valor de  $FWHM$ , sino que este factor empieza a aumentar directamente a partir de 300 °C.

En el capítulo 5°, dedicado a las propiedades ópticas, se comparará el comportamiento del desorden estructural reflejado por el parámetro  $FWHM$  con la inversa de la pendiente del borde de absorción de Urbach ( $E_0$ ), que también es indicativa del grado de desorden de la estructura porque está determinada por la prolongación de las colas de las bandas hacia el *gap*, principalmente la de la banda de valencia. La conclusión a la que se llegará en ese capítulo es que la causa por la que las muestras con  $R=1$  no experimentan una ordenación a temperaturas moderadas, a diferencia de lo que ocurre con los nitruros depositados a mayores valores de  $R$ , es porque su estructura es mucho más rígida debido a la percolación de las cadenas de enlaces Si-Si y a las mayores constricciones que impone en la red el predominio de átomos de silicio tetracoordinados. Este comportamiento es además consistente con la ausencia de una relajación de la intercara y de la densidad de defectos en ella ( $D_{it}$ ) que se

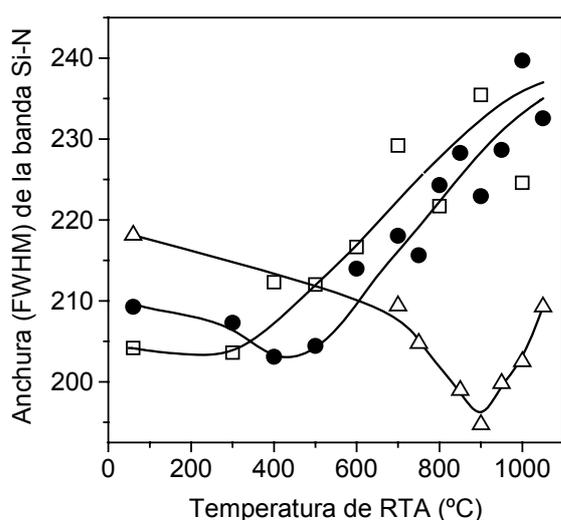


Figura 4.2.2. Anchura a mitad de altura ( $FWHM$ ) de la banda Si-N *stretching* del modo asimétrico en función de la temperatura de RTA para  $R=1$  (□),  $R=1.6$  (●) y  $R=7.5$  (Δ).

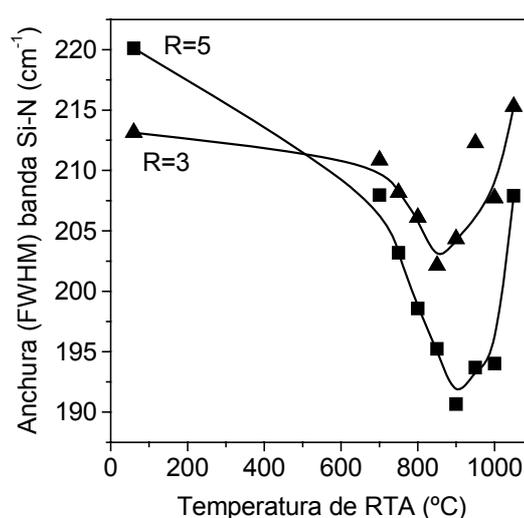


Figura 4.2.3. Las láminas con  $R=3$  y  $R=5$  presentan esencialmente el mismo comportamiento del parámetro  $FWHM$  frente a la temperatura que aquellas con  $R=7.5$  mostradas en la figura anterior.

discutirá en el capítulo 7º, en contraste con los casos  $R=1.6$  y  $R=7.5$  que sí experimentan esa reconstrucción de la intercara.

La frecuencia a la que tiene lugar el máximo de la banda proporciona información sobre el entorno químico del enlace. Ya hemos mencionado que para el pico correspondiente al modo Si-N *stretching* asimétrico el máximo se encuentra habitualmente alrededor de  $850\text{ cm}^{-1}$ . Hay que tener en cuenta que usualmente esta banda se puede descomponer en suma de tres *gaussianas* correspondientes a tres posibles configuraciones químicas alrededor del enlace Si-N. Estas tres componentes son las siguientes:

<b>Tabla 4.2.1.</b> Frecuencias de vibración del modo Si-N <i>stretching</i> asimétrico	
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuración
$750\text{ cm}^{-1}$	$\text{Si}_2\text{-N-SiSi}_3$ . Correspondiente a un átomo de N aislado rodeado solamente de átomos de Si como vecinos más próximos, y estos a su vez también rodeados de sólo átomos de Si. <sup>10,12</sup> Es decir, se trata de un nitrógeno inmerso en un entorno de silicio. Esta configuración es de esperar que ocurra en muestras muy ricas en Si, con valores muy bajos de la estequiometría $x$ .
$840\text{ cm}^{-1}$	$\text{N-SiH}$ , $\text{N-SiSi}_n$ ( $n=1-2$ ), $\text{N-SiSi}_3$ . Esta banda está asignada a un enlace N-Si en el que el Si está a su vez enlazado a otros tres átomos de silicio de la forma: $\text{N-SiSi}_3$ . <sup>8-10, 13, 14</sup> Además, teniendo en cuenta la presencia del hidrógeno, también puede ocurrir en la configuración $\text{N-SiH}$ . <sup>10</sup> El átomo de nitrógeno, por otra parte, se ha propuesto <sup>13</sup> que está enlazado a otros dos átomos de silicio: $\text{Si-NSi}_2$ .
$970\text{ cm}^{-1}$	$\text{N-SiN}_3$ , $\text{N}_2\text{-SiH}$ , $\text{Si-NH-Si}$ . Banda correspondiente a la configuración $\text{N-SiN}_3$ . <sup>8-10, 13, 14</sup> El átomo de nitrógeno puede estar enlazado a tres átomos de silicio: $\text{NSi}_3$ , <sup>8</sup> o bien, tomando en consideración la posible presencia del hidrógeno, puede tratarse de un grupo $\text{Si-NH-Si}$ <sup>13</sup> o $\text{N}_2\text{-SiH}$ . <sup>10</sup>

Normalmente estas tres componentes aparecen superpuestas y no se pueden discernir a menos que se haga una descomposición de la banda en suma de *gaussianas*. El efecto de la superposición es una banda que está centrada en torno a  $840\text{ cm}^{-1}$  para muestras poco hidrogenadas y cuyo máximo se desplaza hacia mayores valores de número de onda a medida que aumenta la concentración de grupos N-H,<sup>8, 15</sup> es decir, a medida que aumenta la proporción de nitrógeno. La frecuencia (o el número de onda) de vibración de un enlace aumenta cuando se incrementa la electronegatividad de los vecinos más próximos de los átomos del enlace porque estos atraen hacia sí la nube electrónica, produciendo un acortamiento de la longitud del enlace que se traduce en un aumento de la frecuencia. En el caso que nos ocupa las electronegatividades del hidrógeno (2.2) y del nitrógeno (3.1) son mayores que la del silicio (1.7) y por tanto la

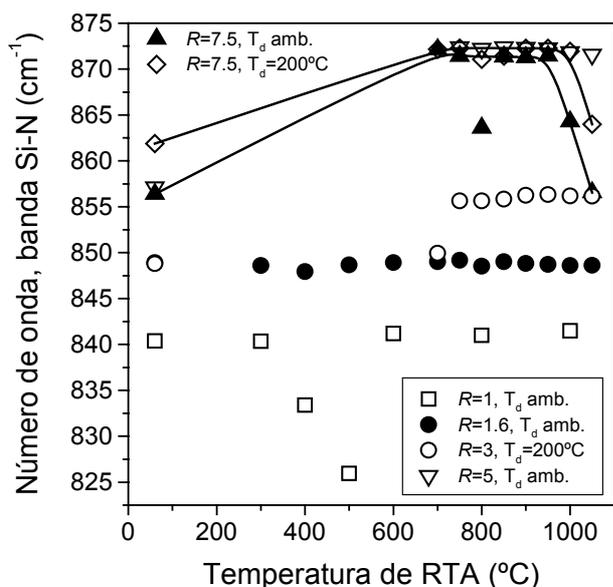


Figura 4.2.4. Posición del máximo de la banda de absorción del modo Si-N *stretching* asimétrico frente a la temperatura de RTA para todos los tipos de muestras analizadas. Junto al símbolo se indica la temperatura de depósito ( $T_d$ ): ambiente o 200 °C. En las muestras depositadas con  $R$  mayor que 1.6 tiende a haber un desplazamiento hacia números de onda mayores en las muestras recocidas respecto a las no recocidas.

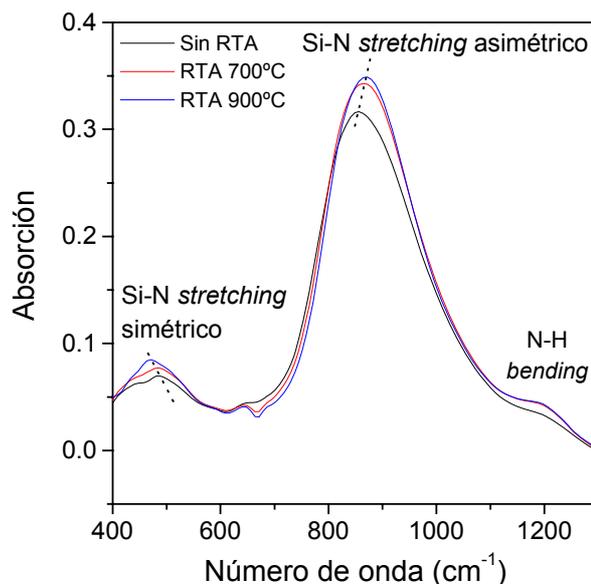


Figura 4.2.5. Región de absorción en torno a la banda Si-N *stretching* asimétrico para las muestras correspondientes a  $R=7.5$  depositadas a temperatura ambiente. Se observa el ligero desplazamiento del máximo del modo asimétrico hacia números de onda mayores en las muestras recocidas a 700 °C y 900 °C respecto a la no recocida

frecuencia del enlace Si-N aumenta cuando se incrementa la proporción de N e H como vecinos próximos. Este desplazamiento tiene un interesante paralelismo con el de la correspondiente banda de absorción en los oxinitruros ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ), que se desplaza de manera continua entre los valores del óxido de silicio ( $1080 \text{ cm}^{-1}$ ) y del nitruro de silicio en función de que la composición de la aleación esté más próxima a uno u otro.<sup>15</sup>

Los valores de la posición del máximo de la banda Si-N para las muestras que aquí se analizan se han incluido en la figura 4.2.4. En los casos  $R=1$  y  $R=1.6$  encontramos que el máximo ocurre en  $840 \text{ cm}^{-1}$  y  $849 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente y esta posición no se ve afectada por la reacción de pérdida de nitrógeno e hidrógeno. Para  $R=3$  la frecuencia en las láminas que no han recibido RTA es  $849 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que en las recocidas a partir de  $750 \text{ °C}$  es de  $855 \text{ cm}^{-1}$ . Un incremento bastante más significativo ocurre en la serie de  $R=5$ , donde la frecuencia en las láminas sin tratar es de  $856 \text{ cm}^{-1}$  y aumenta a  $872 \text{ cm}^{-1}$  a partir de  $700 \text{ °C}$ . En los casos  $R=3$  y  $R=5$  la reacción de deshidrogenación que tiene lugar a partir de  $900 \text{ °C}$  tampoco modifica la posición del pico. Para las dos series de muestras fabricadas con  $R=7.5$  (una serie sin calentamiento del portasubstratos y la otra a  $200 \text{ °C}$ ), la evolución de la frecuencia del máximo es similar a la de la serie  $R=5$ , aunque tiende a disminuir a la temperatura más alta de recocido. En la figura 4.3.5 se han representado los espectros de tres de las muestras de la serie  $R=7.5$

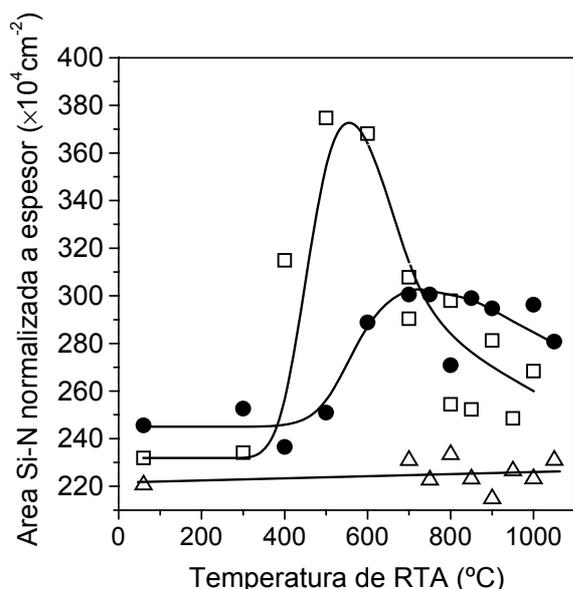


Figura 4.2.6. Área de la banda Si-N *stretching* asimétrica frente a la temperatura de RTA para los tres tipos de láminas en las que se centra el estudio, crecidas sin un calentamiento intencional del sustrato:  $\square$   $R=1$ ,  $\bullet$   $R=1.6$  y  $\Delta$   $R=7.5$ .

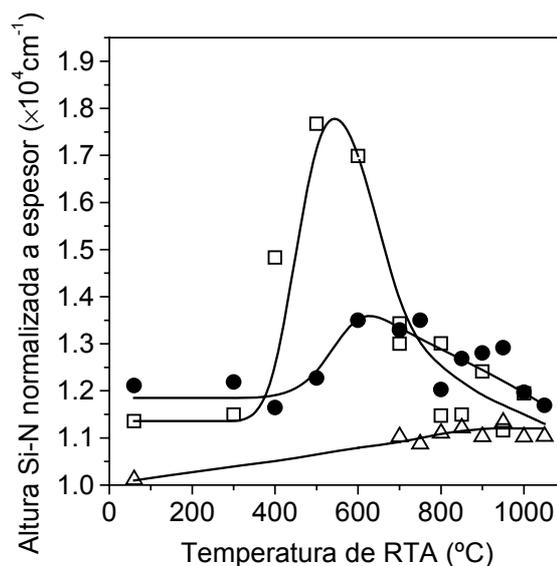


Figura 4.2.7. Altura de la banda Si-N *stretching* asimétrica frente a la temperatura de RTA para:  $\square$   $R=1$ ,  $\bullet$   $R=1.6$  y  $\Delta$   $R=7.5$ .

depositada sin calentamiento del portasustratos. Se puede observar que el desplazamiento del máximo está asociado a un incremento de la altura de la banda.

Tanto el área bajo la banda como su altura pueden usarse como indicativos de la densidad de enlaces que la producen. Al igual que con los picos Si-H y N-H, también para la banda Si-N se han realizado calibraciones para estimar la densidad de enlaces Si-N.<sup>8</sup> Sin embargo estas calibraciones pueden depender mucho del método de preparación de la lámina. Además se ha demostrado<sup>8, 9</sup> que, en las bandas que experimentan un desplazamiento en frecuencia con el entorno químico del enlace, este desplazamiento puede ir acompañado de sensibles variaciones del parámetro de fuerza del oscilador. Por eso la calibración de estas líneas no es ni mucho menos inmediata. En el caso del Si-N vamos a considerar el área encerrada por la banda respecto a la línea de base como un parámetro proporcional a la densidad de enlaces y no entraremos en consideraciones cuantitativas. La figura 4.2.6 muestra este área para las láminas con  $R=1$ , 1.6 y 7.5, normalizada al espesor para poder comparar entre ellas, y la figura 4.2.7 la altura del máximo de la banda respecto a la línea de base. La evolución de la altura de la banda es muy similar a la del área. Se observa que, al igual que sucedió con la composición (contenido de nitrógeno e hidrógeno), las láminas con  $R=7.5$  muestran un comportamiento frente a la temperatura distinto de las láminas con  $R=1$  y  $R=1.6$ .

En la figura 4.2.8 puede verse que, también de una manera análoga a lo sucedido con el contenido de hidrógeno (comparar con la figura 3.3.7), las láminas con  $R=3$  y  $R=5$  siguen la misma tendencia que las muestras de  $R=7.5$ , es decir, el área es prácticamente constante con la

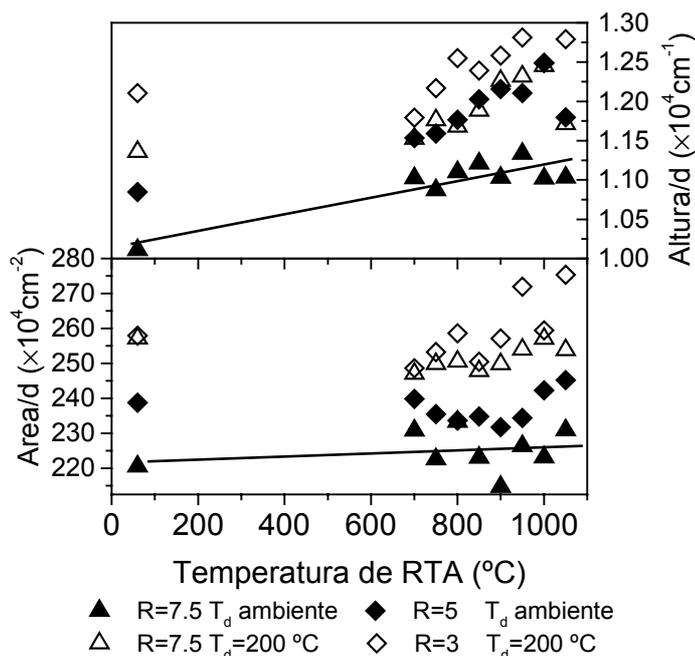


Figura 4.2.8. Área y altura de la banda Si-N *stretching* asimétrica normalizada al espesor ( $d$ ) para las láminas que presentan una composición rica en nitrógeno, con ausencia de enlaces Si-H. Arriba se indica junto al símbolo de cada una, la temperatura del portasubstratos durante el crecimiento ( $T_d$ ). Las líneas son un ajuste lineal para el caso  $R=7.5$  y  $T_d$  ambiente.

temperatura dentro de la dispersión experimental de los puntos de datos, y la altura de la banda es ligeramente superior en las láminas recocidas respecto a las que no lo están. Como se comentó en relación a la figura 3.3.7, la serie  $R=3$  está realizada a  $200\text{ °C}$  y se hizo también una serie a  $R=7.5$  con esta temperatura, mientras que las muestras de  $R=5$  están hechas sin un calentamiento intencional del sustrato, al igual que las de  $R=7.5$  que se han venido analizando conjuntamente con las de  $R=1$  y  $R=1.6$ . En el caso del área de la banda Si-N la única diferencia notable entre estas series realizadas con  $R$  mayor que 1.6 es que aquellas que han sido crecidas a  $200\text{ °C}$  tienen unos valores del área superiores en un 20 % a las crecidas sin calentamiento del sustrato. Puesto que asumimos que el área es proporcional a la densidad de enlaces, ignorando posibles variaciones del parámetro de fuerza del oscilador, esto parece corroborar la discusión que se hizo a raíz de la figura 3.3.7, donde se comentó que la ausencia de un incremento de la densidad de hidrógeno enlazado a nitrógeno en el rango de temperaturas intermedias para las láminas depositadas a  $200\text{ °C}$  podría ser debido a una red más compacta en la que hubiera menos hidrógeno atrapado en microcavidades y menos átomos de nitrógeno con orbitales no saturados que pudieran atraparlo.

Los resultados de la figura 4.2.6 son consistentes con las reacciones químicas propuestas en el apartado 3.4. En el rango de temperaturas intermedias la reacción 3.4.1, que permitió explicar el aumento de la densidad de enlaces Si-H para las series  $R=1$  y  $R=1.6$ , describe también

el aumento de la densidad de enlaces Si-N que tiene lugar en estas láminas en aproximadamente los mismos rangos de temperatura. Para mayores temperaturas, la reacción 3.4.2, que daba cuenta de la deshidrogenación de estas láminas mediante un proceso cooperativo en el que participaban enlaces Si-H y N-H, permite explicar al mismo tiempo la disminución de enlaces Si-N, porque trae consigo una pérdida de nitrógeno (detectada por RBS/EDX en la figura 3.2.1) que va acompañada necesariamente de la rotura de enlaces Si-N. En el caso  $R=7.5$ , tanto la formación de enlaces N-H a temperaturas intermedias como la posterior deshidrogenación a partir de 900 °C por la rotura de dichos enlaces (ecuación 3.4.3) ocurren sin alterar la densidad de enlaces Si-N, tal como refleja la figura 4.2.6 para las muestras con esta composición.

#### 4.2.2. Banda del enlace silicio-hidrógeno.

Pasamos a continuación a estudiar la siguiente región de absorción en el espectro de infrarrojo, que siguiendo un orden ascendente de frecuencia (o número de onda) es la región entre 2050 y 2250  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda se debe a la absorción de los enlaces Si-H y deja de detectarse en las muestras ricas en nitrógeno, en nuestro caso para  $R$  mayor que 1.6. En general, la existencia de enlaces Si-H va acompañada de la presencia de una significativa cantidad de enlaces Si-Si. Como estos últimos no pueden detectarse en el infrarrojo, se puede tomar la densidad de Si-H como un indicio de que los Si-Si están presentes en la red. La frecuencia de vibración del grupo Si-H es muy sensible al entorno químico, y hay varios estudios que asignan números de onda a las diferentes posibilidades.<sup>8, 16-18</sup> Ya se comentó en la introducción al apartado 3.3 la existencia de las tres sub-bandas en que, de acuerdo con el estudio de Maeda y Nakamura,<sup>18</sup> se puede dividir esta región de absorción según que el átomo de silicio esté unido a uno, dos o tres hidrógenos, de una forma paralela a como ocurre en el silicio amorfo.<sup>19</sup> Sin embargo esta división no tiene en cuenta el factor adicional que introduce la posibilidad de que los restantes enlaces de silicio estén saturados por nitrógeno o por silicio, sino que considera un valor medio de electronegatividad de la red en que se encuentra inmerso el grupo Si-H, Si-H<sub>2</sub> o Si-H<sub>3</sub>. Una relación más exhaustiva de las diversas configuraciones se incluye en la tabla 4.2.2. Todas estas vibraciones corresponden al modo *stretching*, es decir que el hidrógeno y el silicio se mueven en la dirección del eje del enlace.

A temperaturas por encima de 600 °C para la serie de  $R=1$  y 700 °C para  $R=1.6$  las láminas pierden nitrógeno, haciéndose su composición más rica en silicio, es decir,  $x$  disminuye. Como este proceso va acompañado de formación de enlaces Si-Si, disminuirá la electronegatividad del entorno de los grupos Si-H que queden, y es de esperar por tanto que esto resulte en una disminución de la frecuencia de oscilación, es decir, en un desplazamiento del

Tabla 4.2.2.	
Frecuencias de vibración del enlace Si-H	
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Configuración
2005	HSiSi <sub>3</sub>
2065	H <sub>2</sub> SiSi <sub>2</sub>
2080	HSiNSi <sub>2</sub>
2140	H <sub>2</sub> SiNSi
2155	HSiN <sub>2</sub> Si
2175	H <sub>2</sub> SiN <sub>2</sub>
2220	HSiN <sub>3</sub>
2255	H <sub>3</sub> SiN

máximo de la banda hacia números de onda menores. La figura 4.2.9 muestra la posición del máximo frente a la temperatura de RTA para los dos casos  $R=1$  y  $R=1.6$ , y en la figura 4.2.10 se incluyen los espectros correspondientes a  $R=1.6$  corregidos de línea de base en la región de la banda Si-H. Se observa que efectivamente en la serie  $R=1.6$  hay un desplazamiento muy significativo del máximo hacia números de onda menores. Este desplazamiento comienza a partir de 500 °C en coincidencia con el descenso de la densidad de grupos N-H y se acentúa a

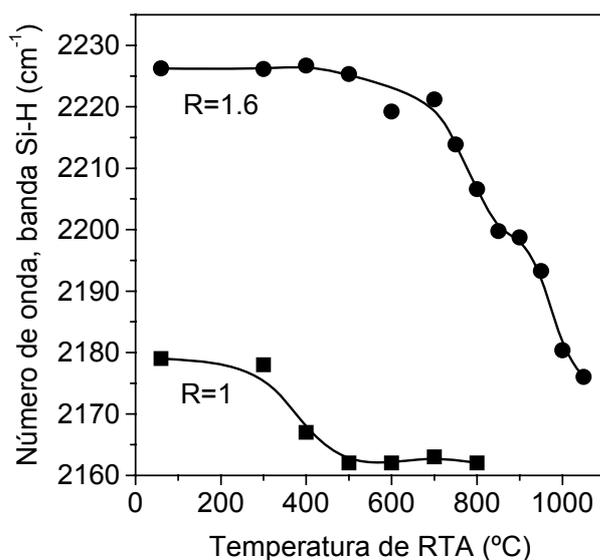


Figura 4.2.9. Evolución de la frecuencia del máximo de la banda Si-H *stretching* en función de la temperatura de RTA para los dos tipos de muestras ( $R=1$  y  $R=1.6$ ) que presentan enlaces Si-H.

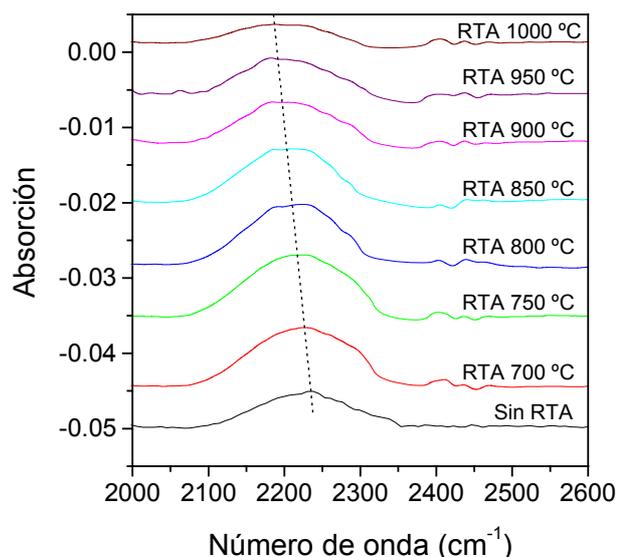


Figura 4.2.10. Banda Si-H *stretching* de las muestras depositadas con  $R=1.6$  y sometidas a procesos de RTA desde 700 °C a 1000 °C.

partir de 700 °C coincidiendo con la pérdida de nitrógeno. Para las láminas de la serie  $R=1$  el desplazamiento es mucho menos significativo y tiene lugar en torno a 400 °C, que es el rango de temperaturas en que tiene lugar la reacción de intercambio 3.4.1, que es la responsable del aumento de la densidad de enlaces Si-H y Si-N, y de la disminución de N-H. Sin embargo la caída de la concentración de nitrógeno a partir de 600 °C no tiene repercusiones sobre la posición del máximo en estas láminas, el cual permanece en el valor que había alcanzado en 500 °C.

En la serie  $R=1$  el pico Si-H se desplaza de  $2179\text{ cm}^{-1}$  para la muestra sin recocer hasta una posición de  $2162\text{ cm}^{-1}$  a 500 °C. El hecho de que la vibración ocurra a  $2179\text{ cm}^{-1}$  para las muestras no tratadas por RTA hace suponer que la configuración que predomina en estos casos es la  $\text{H}_2\text{SiN}_2$ , en la que el átomo de silicio está enlazado a dos átomos de hidrógeno y dos de nitrógeno. En el rango de temperatura hasta 500 °C tiene lugar en estas muestras la reacción 3.4.1, por la que se crean nuevos enlaces Si-H. El hecho de que esto coincida con un desplazamiento de casi  $20\text{ cm}^{-1}$  de la frecuencia del máximo de la banda de estos enlaces hacia números de onda menores parece querer indicar que estos nuevos grupos Si-H que se forman son del tipo  $\text{HSiN}_2\text{Si}$  o  $\text{H}_2\text{SiNSi}$ , cuyas frecuencias de vibración son respectivamente  $2155$  y  $2140\text{ cm}^{-1}$ . Un ejemplo esquemático de cómo podría suceder esto se ilustra en la figura 4.2.11. En estas láminas son de esperar entornos ricos en silicio en los que los enlaces Si-Si son relativamente frecuentes, por lo que no es de extrañar que la formación de nuevos enlaces Si-H ocurra en centros en los que uno o varios de los vecinos próximos del silicio son otros átomos de silicio, de modo que la proporción de enlaces Si-H en estos entornos aumenta y se hace comparable a la de los  $\text{H}_2\text{SiN}_2$  que parecen dominar en las láminas sin recocer, desplazando el centro de la banda de absorción a un punto intermedio entre ambos.

En la figura 4.2.11 se ha representado la configuración del átomo de N que participa en la reacción como una hibridación tetraédrica  $sp^3$  cuando está unido a dos átomos de Si y uno de H, mientras que el nitrógeno que está enlazado a tres átomos de silicio forma una hibridación

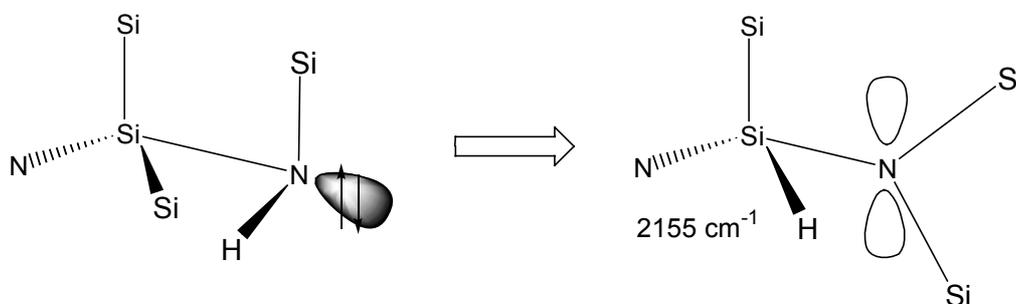


Figura 4.2.11. Esquema que ilustra la tendencia al orden químico por la que a temperaturas no demasiado altas los enlaces Si-H y Si-N son favorecidos a expensas de los Si-Si y N-H, tal como predice el modelo de energía libre de Yin y Smith. En un entorno como el de esta figura el aumento de los enlaces Si-H explica el desplazamiento del máximo de esta banda hacia los valores característicos de los enlaces Si-H en ambientes ricos en silicio.

triangular  $sp^2$  en la que los tres orbitales híbridos que resultan están dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero formando enlaces  $\sigma$  con los tres átomos de silicio, mientras que los dos restantes electrones de valencia que quedan permanecen en el orbital  $p$  que no ha participado en la hibridación y que adquiere por tanto un carácter no enlazante con una disposición  $\pi$  perpendicular al plano de enlace.<sup>20</sup> Esta configuración del átomo de nitrógeno no es ni mucho menos la habitual cuando está enlazado a tres átomos iguales, sino que constituye un caso único en la esteoquímica del nitrógeno. Lo normal es que forme una hibridación tetraédrica  $sp^3$  en la que tres de los orbitales híbridos forman enlaces  $\sigma$  mientras que los dos electrones de valencia que no participan en los enlaces forman un par no enlazante en el orbital híbrido restante, como ocurre por ejemplo en el amoníaco.<sup>20, 21</sup> La densidad de carga negativa de este par no enlazante es entonces la que puede favorecer la formación de un enlace por puente de hidrógeno con una molécula próxima, de forma análoga a como ocurre en la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ .

La razón por la que en el caso del enlace con tres átomos de Si se forma una configuración  $sp^2$  es porque la interacción del orbital  $p$  no enlazante con los orbitales internos  $d$  de los átomos de Si contribuye a dar una fuerte estabilidad a esta disposición. Esta interacción se realiza entre orbitales perpendiculares al plano de enlace y por tanto tiene un carácter tipo  $\pi$ , denominándose interacción  $p_\pi-d_\pi$ .<sup>20, 22</sup> De una manera esquemática puede verse en la figura 4.2.12. Cuando uno de los átomos de silicio es sustituido por hidrógeno, resultando en una configuración  $\text{HNSi}_2$ , la estabilidad se debilita notablemente<sup>20</sup> y tan sólo es necesario vencer una pequeña barrera energética del orden de la energía térmica ambiental  $kT$  para que se produzca una rotación del átomo de hidrógeno fuera del plano de enlace, resultando en una configuración tetraédrica que fácilmente va acompañada de la captura de un hueco y otro átomo de hidrógeno,

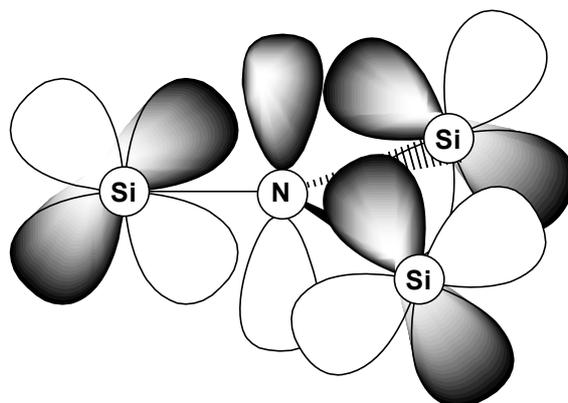


Figura 4.2.12. Ilustración esquemática de la interacción  $p_\pi-d_\pi$  entre el orbital no enlazante del nitrógeno y los orbitales internos tipo  $d$  de los tres átomos de silicio que tiene como vecinos más próximos. Esta forma de enlace del nitrógeno es única de los casos  $\text{N-Si}_3$  y  $\text{N-Ge}_3$ .

formando un tetraedro distorsionado y cargado positivamente (2Si-N-2H).

Para las láminas de la serie  $R=1.6$  la frecuencia del máximo en las muestras no tratadas es de unos  $2225\text{ cm}^{-1}$  y el desplazamiento hacia números de onda menores ocurre en coincidencia con la pérdida de nitrógeno a partir de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aunque un descenso menos acusado empieza a ocurrir ya en  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  junto con la disminución de la densidad de enlaces N-H. El valor de  $2225\text{ cm}^{-1}$  corresponde según la tabla 4.2.2 con enlaces Si-H en entornos aproximadamente estequiométricos, es decir, en los que los otros tres enlaces del silicio están saturados por átomos de nitrógeno (H-SiN<sub>3</sub>). Al someter las muestras a procesos de RTA de temperatura creciente, dos configuraciones de este tipo que estén próximas pueden interactuar a través de la formación de un enlace por puente de hidrógeno entre un átomo de nitrógeno y un grupo Si-H,<sup>23, 24</sup> que finalmente puede conducir a la efusión del hidrógeno y del nitrógeno en forma de amoníaco (NH<sub>3</sub>) o fragmentos de amoníaco (NH<sub>2</sub>) con la formación de un enlace débil Si-Si a partir de los enlaces Si-H y Si-N que han sido rotos. Este proceso explica la deshidrogenación del material conjuntamente con la pérdida de nitrógeno y el acusado desplazamiento del máximo de la banda Si-H a partir de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y es consistente con la ecuación 3.4.2 que se propuso en el capítulo anterior:  $\text{Si-H} + \text{H-NSi-H} \rightarrow \text{Si-Si} + \text{NH}_3\uparrow$ .

Tal como se ha discutido anteriormente, los grupos N-H que aparecen en la red del nitruro tienen muy probablemente una estructura tetraédrica y por tanto es fácil que establezcan la interacción por puente de hidrógeno con un grupo Si-H próximo, que es el primer paso para rebajar la barrera energética de la ruptura de los enlaces Si-N y Si-H y la consiguiente pérdida de nitrógeno e hidrógeno. Si el átomo de nitrógeno estuviera enlazado a dos de hidrógeno (Si-NH<sub>2</sub>), la captura del hidrógeno del grupo Si-H producirá la efusión en forma de NH<sub>3</sub>. Sin embargo, si existieran enlaces NH<sub>2</sub> estos se distinguirían en el infrarrojo porque sus frecuencias de vibración,  $1540\text{ cm}^{-1}$  para el modo *bending* y  $3445\text{ cm}^{-1}$  para el modo *stretching*, son mayores que las de los correspondientes modos en los que un solo hidrógeno es el que está enlazado al nitrógeno:  $1175\text{ cm}^{-1}$  y  $3320\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Como se verá más adelante al analizar esta región de absorción, no existe evidencia experimental de la existencia de una cantidad significativa de grupos NH<sub>2</sub>, por lo que asumiremos que a efectos prácticos casi todo el hidrógeno ligado a nitrógeno está en grupos NH aislados. Por consiguiente, al estar el N enlazado a sólo un átomo de hidrógeno, cabe la posibilidad de que el enlace restante no esté saturado ( $\bullet\text{NH-Si}$ ) o que esté saturado por un silicio (Si-NH-Si). En el primer caso la evolución del nitrógeno supondrá la ruptura de un enlace Si-N, mientras que en el segundo serán dos los enlaces Si-N que deberán separarse y por tanto el proceso será menos probable y requerirá una activación energética mayor. En ambos casos la interacción con el grupo Si-H próximo producirá el evolución en

forma de  $\text{NH}_2$ . Éste es un fragmento de amoniaco muy reactivo, de modo que fácilmente puede atrapar otro átomo de hidrógeno para dar lugar a su forma estable  $\text{NH}_3$ ; por eso en la ecuación 3.4.2 se representó el proceso con formación de amoniaco, antes de entrar en consideraciones sobre la estructura de enlaces del nitrógeno. La figura 4.2.13 muestra una representación esquemática de este proceso en la que además se han indicado las frecuencias de vibración de los grupos Si-H en los diferentes entornos en los que aparece, y que coinciden con el desplazamiento del máximo de la banda que se describió en la figura 4.2.9.

Para la serie  $R=1$  el proceso de deshidrogenación a altas temperaturas de recocido corresponde también a la reacción 3.4.2 y por tanto es completamente análogo al descrito en la figura 4.2.13 para las muestras con  $R=1.6$ . Sin embargo hay una diferencia importante y es que en estas muestras no se observa un desplazamiento de la banda Si-H acompañando al proceso de deshidrogenación y pérdida de nitrógeno, que en este caso tiene lugar a partir de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Es posible proponer diversas hipótesis acerca de por qué la salida del nitrógeno no afecta aquí a la posición de la banda Si-H. Ante todo conviene destacar que los enlaces Si-H están situados en entornos ricos en silicio, siendo los más abundantes:  $\text{H}_2\text{SiN}_2$  ( $2175\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{SiNSi}$  ( $2140\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{HSiN}_2\text{Si}$  ( $2155\text{ cm}^{-1}$ ). Los primeros parecen ser los que predominan en las láminas antes de experimentar un RTA y los segundos después de los procesos a temperaturas de hasta  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , que provocan un crecimiento de la densidad de enlaces Si-H en un factor de 1.5. La interacción de dos grupos  $\text{H}_2\text{SiN}_2$  mediante la reacción de la figura 4.2.13 produce la efusión de un fragmento de amoniaco como se refleja en ese esquema, mientras que los dos enlaces Si-H que

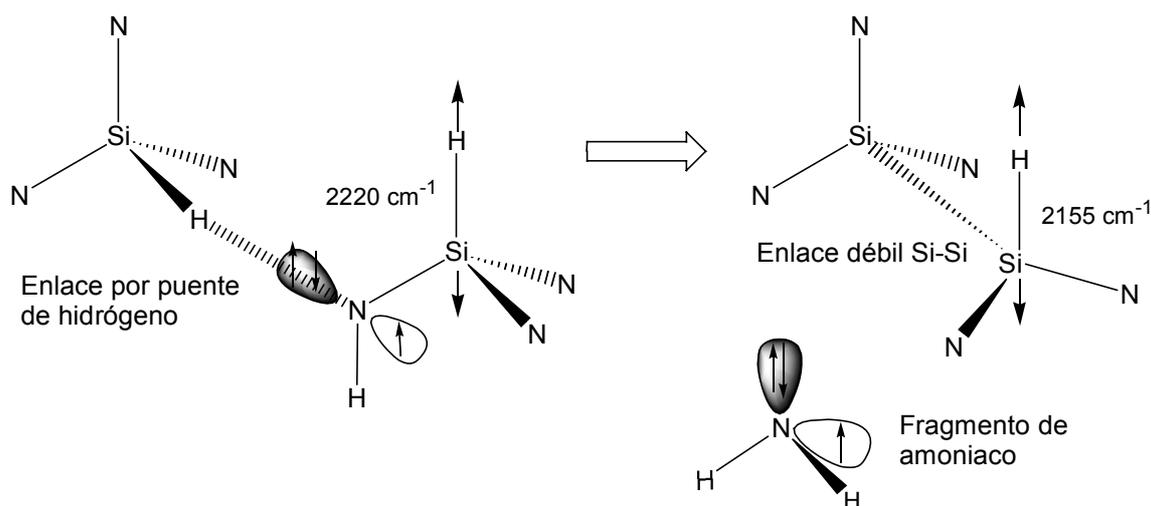


Figura 4.2.13. Representación esquemática de la reacción 3.4.2 para el caso de las láminas de la serie  $R=1.6$ , mostrando los modos vibracionales Si-H *stretching* y sus respectivas frecuencias. El orbital doblemente ocupado de nitrógeno se representa en color oscuro y con dos flechas indicando dos espines antiparalelos. El orbital claro indica un enlace no saturado, que en la configuración de partida podría estar enlazado a un átomo de silicio, en cuyo caso la barrera energética del proceso sería mayor.

quedan estarían respectivamente en la forma  $\text{HSiN}_2\text{Si}$  y  $\text{H}_2\text{SiNSi}$ ; pero como estos grupos ya predominaban como consecuencia de los procesos que ocurren a las temperaturas intermedias, ningún desplazamiento de la banda puede apreciarse. Si por el contrario estos últimos son las especies que interaccionan en la forma de la figura 4.2.13, entonces el único producto que contiene el enlace Si-H es del tipo  $\text{HSiNSi}_2$ , cuya frecuencia de vibración estaría en  $2080\text{ cm}^{-1}$ , pero estos grupos Si-H de entornos muy ricos en silicio son mucho más débiles y fácilmente se descomponen en el rango de temperaturas en que está sucediendo este proceso para dar  $\text{H}_2$  y posiblemente nuevos enlaces Si-Si de manera análoga a como sucede en el silicio amorfo.

#### 4.2.3. Banda del enlace nitrógeno-hidrógeno.

Por último pasamos a analizar lo que ocurre con la frecuencia de oscilación de los enlaces N-H, cuya región de absorción del modo *stretching* asimétrico puede estar comprendida entre  $2900$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>9</sup> centrada usualmente entre  $3320$  y  $3340\text{ cm}^{-1}$ . Este modo de vibración suele ir acompañado de la correspondiente oscilación del modo *bending*, que se manifiesta como una absorción en  $1180\text{ cm}^{-1}$ .<sup>8</sup> Ambos modos se ilustran en la figura 4.2.14. Si la banda Si-N es suficientemente ancha, como ocurre en el caso de las muestras aquí estudiadas, puede superponerse con la del modo N-H *bending*, de tal forma que esta última aparece como un *hombro* de aquella, situado en su lado izquierdo, el de mayores números de onda. Si dos grupos N-H se encuentran enlazados al mismo nitrógeno, es decir, un centro  $\text{N-H}_2$ , entonces las frecuencias de las correspondientes vibraciones *stretching* y *bending* son ligeramente diferentes, estando situadas en  $3445$  y  $1540\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.<sup>8,25</sup> Estas frecuencias son mayores que las de los correspondientes enlaces N-H aislados en la matriz de silicio debido a la mayor electronegatividad del hidrógeno en comparación con la del silicio, lo que a su vez significa también que la configuración es térmicamente más estable.<sup>25</sup> Sin embargo no es normal que

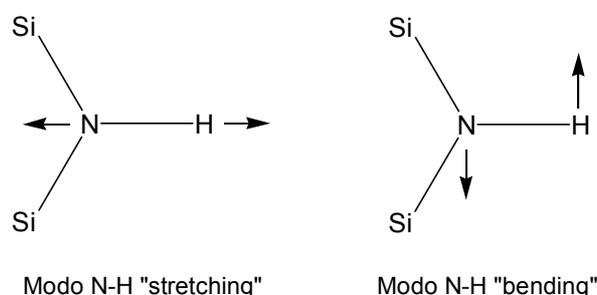


Figura 4.2.14. Desplazamientos atómicos en las vibraciones N-H activas en el infrarrojo. Las dos posibilidades son la vibración *stretching* de elevada frecuencia, en la que el átomo de H se mueve a lo largo de la dirección del enlace, o la vibración de menor frecuencia *bending* doblemente degenerada en la que el movimiento del H es perpendicular a la dirección del enlace.

aparezcan enlaces N-H<sub>2</sub> en el nitruro de silicio fabricado a partir de N<sub>2</sub> y SiH<sub>4</sub> porque todo el hidrógeno tiene que provenir necesariamente del silano, y por tanto la formación de dos enlaces N-H al mismo átomo de nitrógeno no es probable, más aún teniendo en cuenta que según el modelo de minimización de energía libre durante el crecimiento estos enlaces no son favorecidos.<sup>26, 27</sup> Por el contrario sí pueden detectarse cuando el gas precursor de nitrógeno es amoníaco (NH<sub>3</sub>) en vez de N<sub>2</sub>, pues en tal caso el hidrógeno enlazado a nitrógeno proviene de los fragmentos de amoníaco que se generan en el plasma. Estas muestras suelen tener además concentraciones de hidrógeno significativamente superiores a las depositadas a partir de N<sub>2</sub>.

Las láminas realizadas en este estudio mediante la técnica ECR-CVD a partir de N<sub>2</sub> y SiH<sub>4</sub> no presentan evidencias de enlaces N-H<sub>2</sub> en ninguna de las composiciones. La figura 4.2.15 muestra la posición del máximo de la banda N-H *stretching* en función de la temperatura de RTA para los casos  $R=1.6$ ,  $R=5$  y  $R=7.5$ , y en la figura 4.2.16 se han representado algunos de los espectros de la serie  $R=7.5$ . Mientras que para la serie  $R=1.6$  la frecuencia permanece constante en alrededor de 3320 cm<sup>-1</sup> para cualquier temperatura, en las muestras  $R=5$  y  $R=7.5$ , en las que no hay enlaces Si-H, existe una desviación del máximo hacia números de onda mayores en aproximadamente el rango de temperaturas en que estas láminas pierden hidrógeno. Se propuso en la ecuación 3.4.3 ( $\text{Si-N-H} + \text{Si-N-H} \rightarrow 2(\text{Si-N}\cdot) + \text{H}_2\uparrow$ ) que la deshidrogenación ocurría en

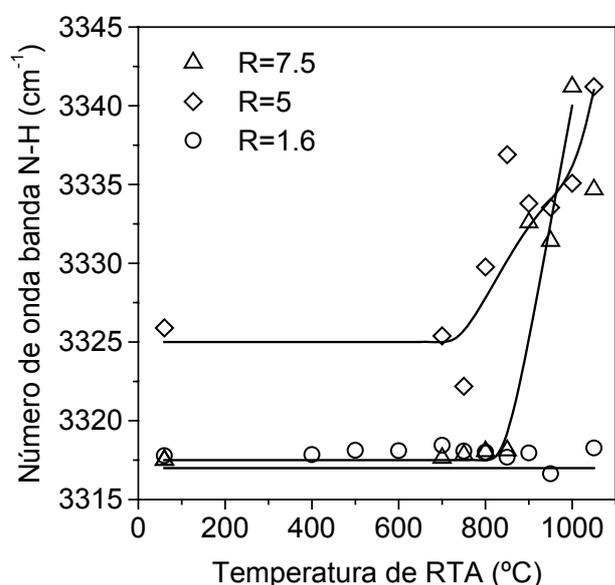


Figura 4.2.15. Posición del máximo de la banda N-H *stretching* para dos series ( $R=5$  y  $R=7.5$ ) en las que el mecanismo de deshidrogenación procede a través de la interacción de grupos N-H sin pérdida de nitrógeno, y una serie ( $R=1.6$ ) en la que el proceso de pérdida de hidrógeno va acompañado de la evolución de nitrógeno. En las primeras la formación de enlaces N-N tras la salida del hidrógeno produce un desplazamiento del máximo.

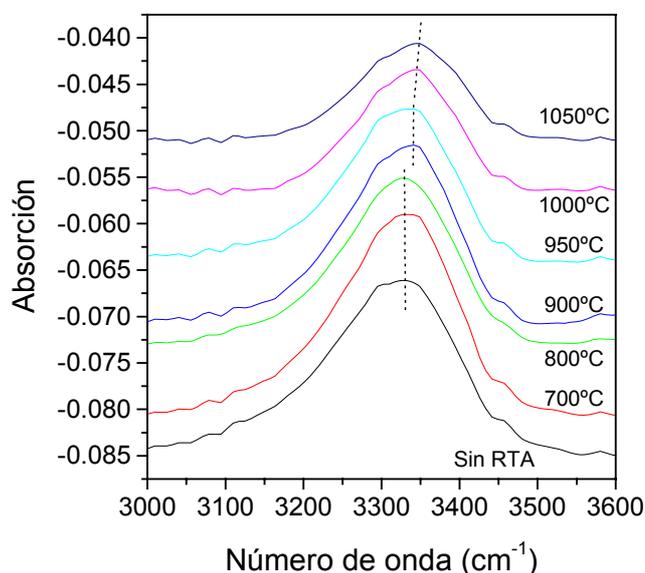


Figura 4.2.16. Banda de absorción N-H *stretching* de las muestras con  $R=7.5$  y sometidas a procesos de RTA entre 700 °C y 1050 °C. Los espectros han sido corregidos de línea de base. El trazo de puntos señala el ligero desplazamiento que la posición del máximo experimental a temperaturas mayores de 900 °C, en coincidencia con la pérdida del hidrógeno y la posible formación de enlaces N-N.

estos casos a través de la interacción de dos grupos N-H con la formación de hidrógeno molecular, puesto que no hay una concentración significativa de enlaces Si-H y no se detecta pérdida de nitrógeno. Es muy probable que este proceso transcurra con formación de algunos enlaces N-N a partir de los orbitales no saturados de nitrógeno que quedan como consecuencia de la pérdida del hidrógeno. Aunque los enlaces N-N son muy débiles (energía de enlace de 1.7 eV) y por tanto no se les considera usualmente al estudiar modelos del crecimiento del material, esto no excluye que se puedan formar como consecuencia de los procesos térmicos que provocan la partida del hidrógeno si con ello contribuyen a disminuir la barrera energética de la reacción. La formación de la molécula de H<sub>2</sub> no compensa energéticamente la ruptura de dos enlaces N-H, y aunque el debilitamiento de estos enlaces a través de la interacción por puente de hidrógeno favorece el proceso, aún así parece necesario la presencia de un mecanismo adicional de ganancia de energía para explicar la reducida energía de activación que necesita la reacción. El desplazamiento del máximo de la banda de absorción de los enlaces N-H que van quedando conforme el mecanismo de deshidrogenación progresa sería por tanto consistente con la formación de enlaces N-N, debido a la mayor electronegatividad del nitrógeno (3.1) frente al hidrógeno (2.2).

Una ilustración esquemática de cómo podría transcurrir este proceso se ha realizado en la figura 4.2.17. En ella se puede apreciar cómo la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre orbitales doblemente ocupados de nitrógeno y grupos N-H debilitan a estos últimos debido a la atracción que realiza el par no enlazado sobre el átomo de hidrógeno. Esto predispone al

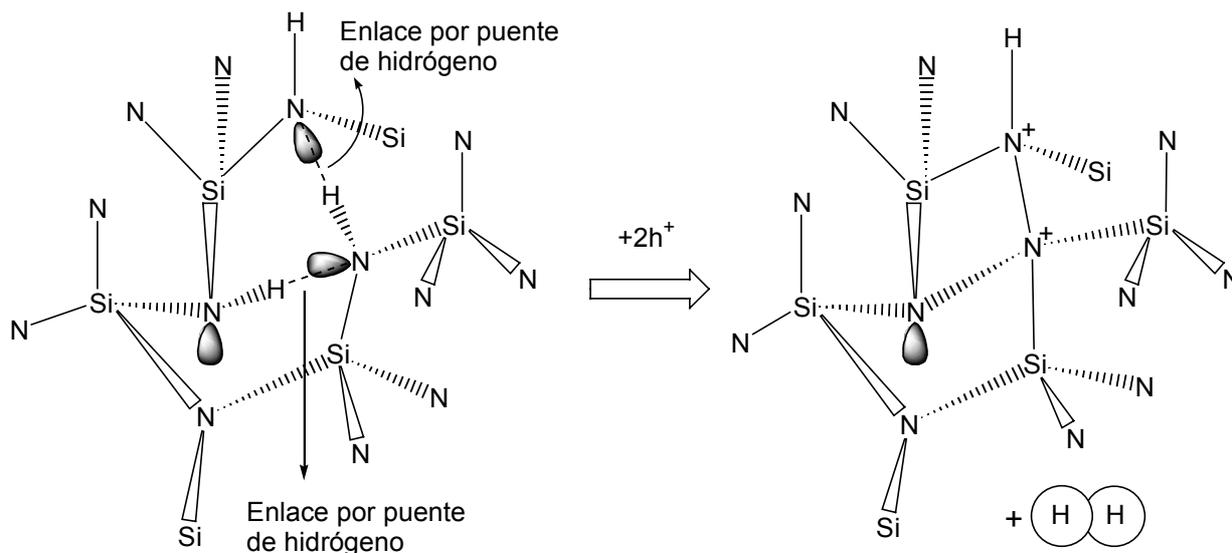


Figura 4.2.17. Esquema de un posible escenario para la efusión de hidrógeno molecular a partir de grupos próximos de enlaces N-H debilitados por la interacción por puente de hidrógeno. El proceso transcorre con la captura simultánea de dos huecos que posibilitan la formación de enlaces N-N, los cuales hacen que el balance energético de la reacción sea más favorable. Como resultado los dos átomos de nitrógeno que intervienen quedan en una configuración tetracoordinada cargada positivamente.

hidrógeno para romper el enlace, lo que puede ocurrir simultáneamente con la captura de un hueco y la formación de un enlace N-N que contribuye a compensar el balance energético de la reacción. Si el proceso ocurre en dos grupos próximos entonces es de esperar la efusión de una molécula de H<sub>2</sub>. Este mecanismo es similar al propuesto para la rotura de los enlaces Si-H en la figura 4.2.13 para los casos de las series  $R=1$  y  $R=1.6$ . Sin embargo el enlace N-H es significativamente más fuerte que el Si-H debido a la mayor diferencia de electronegatividades y por tanto es más difícil de romper y el proceso ocurre a temperaturas más altas. La energía que se ha comunicado al hidrógeno es entonces suficientemente alta como para permitirle escapar de la red en forma molecular o atómica, y el único mecanismo de compensación posible que queda es la formación de un enlace N-N por captura de un hueco.

Los átomos de nitrógeno de la figura 4.2.17 que participan en los enlaces por puente de hidrógeno se han representado en su configuración tetraédrica debida a la hibridación  $sp^3$ , que como se ha discutido anteriormente es la que posibilita este tipo de enlace. En contraste, se ha representado también un átomo de nitrógeno enlazado a tres átomos de silicio y por tanto en una configuración plana  $sp^2$ . La captura de un hueco por parte del nitrógeno junto con la formación de un nuevo enlace resulta en una configuración de tipo amonio en la que el nitrógeno está cargado positivamente y enlazado a cuatro átomos, formando un tetraedro distorsionado si estos cuatro átomos no son iguales. En el SiN<sub>x</sub>:H, rico en nitrógeno como consecuencia del aumento de la densidad de enlaces N-H, el cuarto enlace que forma el nitrógeno como consecuencia de este proceso suele ser un nuevo enlace N-H que lo convierte<sup>20, 23</sup> en un centro de tipo amonio ( $\equiv Si - NH_2 - Si \equiv$ )<sup>+</sup>. Esto es similar a lo que se representó en la figura 4.2.13 para las muestras que poseían enlaces Si-H y Si-Si ( $R=1$  y  $R=1.6$ ), aunque se supuso que el nitrógeno solo estaba enlazado a un átomo de silicio para poder explicar la relativa facilidad con que se produce la efusión de este centro amonio, causando la pérdida de nitrógeno e hidrógeno. En la figura 4.2.17 por el contrario, en el proceso propuesto para las láminas sin una cantidad significativa de enlaces Si-H (y por tanto tampoco Si-Si), se asume que los átomos de nitrógeno que intervienen están enlazados a dos átomos de silicio y por tanto es más difícil que el nitrógeno pueda escapar. Efectivamente en estas muestras no hay pérdida detectable de nitrógeno.

#### **4.3. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE RTA ENTRE 10 Y 40 SEGUNDOS EN LAS BANDAS DE ABSORCIÓN EN EL IR.**

En el apartado 3.5 del capítulo anterior se explicó por qué la dependencia del contenido de hidrógeno enlazado con la temperatura según una ley de tipo Arrhenius hacía

4.3. Influencia del tiempo de RTA entre 10 y 40 s en las bandas de absorción en el infrarrojo.

esperar que existiera también una dependencia con el tiempo, es decir, con la duración del proceso térmico. Sin embargo esta dependencia no pudo ser observada en los resultados experimentales que se expusieron, correspondientes a intervalos de los procesos de RTA entre 10 y 40 s. En este apartado presentaremos los demás resultados que se obtienen del análisis de los espectros de IR de las series de láminas cuyos procesos de RTA fueron estudiados en función del tiempo.

El área de absorción de la banda Si-N se muestra en la figura 4.3.1, y junto a ella, en la figura 4.3.2, la altura de la banda respecto a la línea de base. Las temperaturas que se han elegido para estas gráficas son las temperaturas intermedias en las que se espera un aumento del área de absorción de esta banda (en los casos  $R=1$  y  $R=1.6$ ) debido a la formación de enlaces Si-N de acuerdo con el proceso de la ecuación 3.4.1. Efectivamente se observa este incremento tanto en el área como en la altura de la banda, de una manera consistente con los resultados de las figuras 4.2.6 y 4.2.7, y se produce de prácticamente igual forma para cualquiera de los 4 tiempos de RTA analizados (salvo una ligera tendencia a reducirse la magnitud del efecto con el aumento del tiempo de recocido para la serie  $R=1.6$ ). En las láminas con  $R=7.5$  se encuentra de nuevo el mismo comportamiento observado en la sección 4.2.1, es decir, que no hay un aumento del área de absorción porque el proceso 3.4.1 no se está produciendo (el ligero aumento de la altura de la banda se ve compensado por una disminución de la anchura, como veremos a continuación).

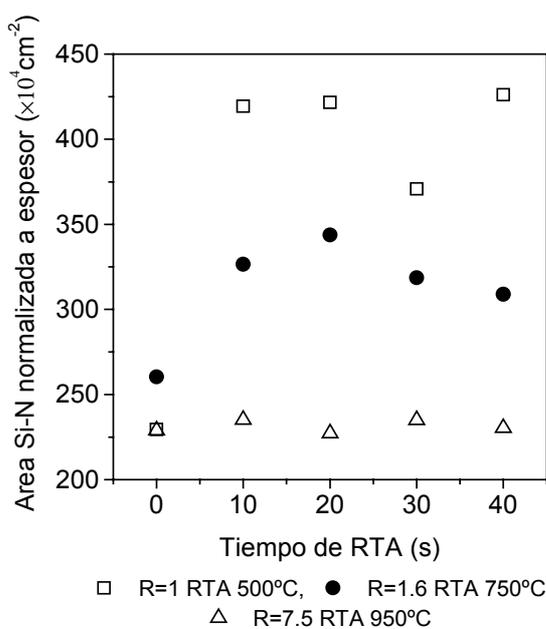


Figura 4.3.1. Área de la banda Si-N *stretching* asimétrica frente a la duración del proceso de RTA para las tres composiciones  $R=1$ ,  $R=1.6$  y  $R=7.5$ , y una temperatura intermedia.

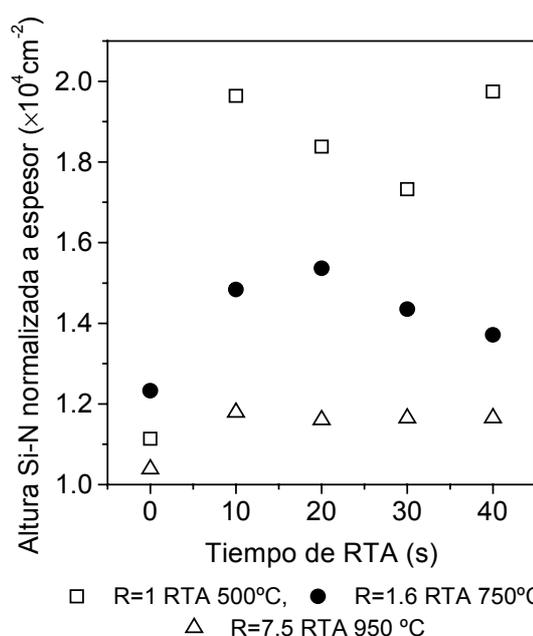


Figura 4.3.2. Altura de la banda Si-N respecto a la línea de base para las mismas láminas y la misma temperatura que la figura anterior.

Como ya vimos en el apartado 4.2.1 la anchura de la banda de absorción Si-N *stretching* es un parámetro indicativo del desorden estructural en tanto que está afectada por las variaciones en ángulos y longitudes del enlace. Las láminas con  $R=7.5$  eran las que experimentaban una mayor relajación de este desorden en el rango de temperaturas intermedias, alcanzando un mínimo bastante acusado en torno a 900 °C. Por el contrario la serie  $R=1.6$  tenía un mínimo menos pronunciado a una temperatura entre 400 y 500 °C, y aumentaba considerablemente para temperaturas más altas. Este mismo comportamiento se ha reflejado en la figura 4.3.3, y de nuevo todo parece suceder en los diez primeros segundos, no habiendo a partir de ahí una variación en función del tiempo de duración del proceso de RTA. Para  $R=7.5$  la disminución del parámetro *FWHM* es mayor a 950 °C que a 1050 °C, de acuerdo con lo comentado anteriormente, mientras que para  $R=1.6$  las dos temperaturas elegidas están en el intervalo en el que la anchura aumenta por encima del valor inicial de la muestra sin recocer.

Las dos figuras siguientes (4.3.4 y 4.3.5) muestran la posición del máximo de las bandas Si-H y N-H *stretching* en función del tiempo de RTA para algunas de las temperaturas estudiadas en esta sección. En la banda Si-H se observa el desplazamiento hacia menores números de onda que se estudió en el apartado 4.2.2. Para la serie  $R=1.6$  este desplazamiento es mayor a 1050 °C que a 750 °C, pero no parece haber ninguna dependencia con la duración del proceso térmico. En el caso  $R=1$  el resultado de la figura 4.3.4 reproduce de nuevo el ligero desplazamiento que sucede a temperaturas inferiores a 500 °C, pero tampoco hay ninguna dependencia temporal. De manera análoga, la figura 4.3.5 reproduce las tendencias que se observaron para la banda N-H, es decir, un desplazamiento hacia mayores números de

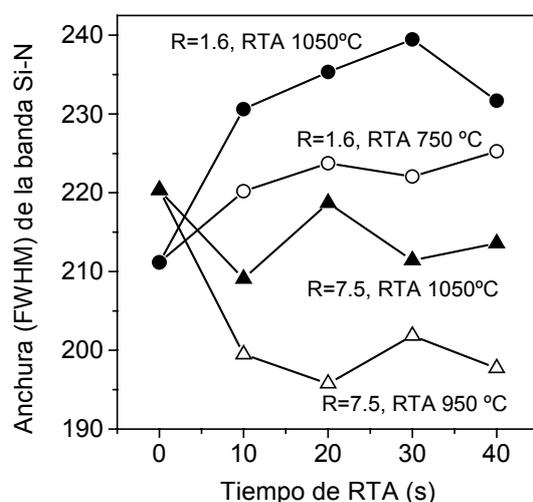


Figura 4.3.3. Anchura a mitad de altura de la banda Si-N para dos composiciones y dos temperaturas.

4.3. Influencia del tiempo de RTA entre 10 y 40 s en las bandas de absorción en el infrarrojo.

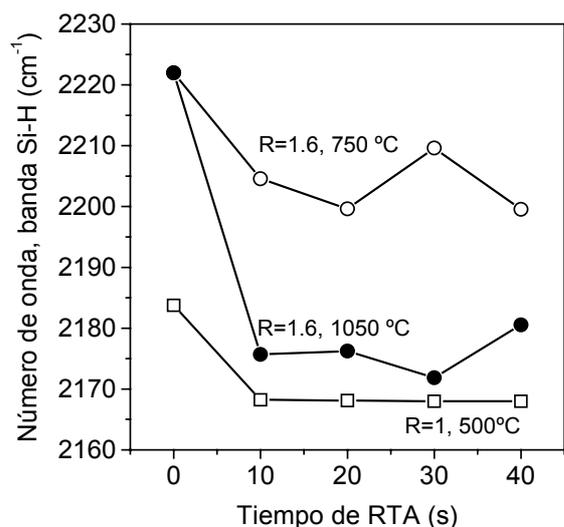


Figura 4.3.4. Desplazamiento de la posición del máximo de la banda Si-H para las muestras de las series  $R=1$  y  $R=1.6$ .

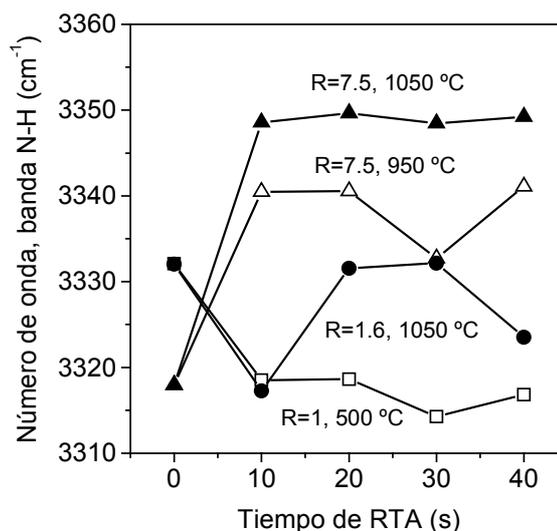


Figura 4.3.5. Posición del máximo de absorción del modo N-H *stretching* en función de la duración del tratamiento térmico.

onda para las láminas con  $R=7.5$  a partir de la temperatura en que comienza la deshidrogenación, mientras que por el contrario, en las láminas con  $R=1.6$  y  $R=1$ , la posición del máximo, cuyo valor muestra cierta dispersión experimental debido a las interferencias que aparecen en esta zona del espectro, nunca aumenta por encima del valor inicial de las muestras no tratadas.

Los resultados de esta sección han permitido confirmar algunas de las principales conclusiones del apartado 4.2 para los siguientes casos particulares: la temperatura más elevada a la que se han efectuado los procesos de RTA (1050 °C) y una temperatura escogida en el rango de temperaturas intermedias para cada una de las tres composiciones en que se ha centrado el estudio (500 °C para  $R=1$ , 750 °C para  $R=1.6$  y 950 °C para  $R=7.5$ ). En ninguno de los casos se ha podido establecer una evolución temporal entre 10 y 40 s, sino que los efectos que habían sido observados en los apartados anteriores para 30 s son los mismos también a 10, 20 y 40 s. Parece por tanto concluirse que la cinética de las reacciones involucradas es lo suficientemente rápida como para llevarse a cabo completamente en los primeros 10 segundos. Este resultado es consistente con los modelos propuestos en este capítulo y que involucraban siempre grupos próximos de enlaces Si-H, N-H y Si-N. Al tener que producirse las reacciones entre enlaces que estén espacialmente próximos en la red amorfa, éstas suceden rápidamente en cuanto la temperatura proporciona la energía suficiente para sobrepasar la energía de activación, interrumpiéndose cuando todos los grupos próximos que pueden intervenir han reaccionado. Para que el proceso continuara tendrían que intervenir los grupos que han quedado aislados, y para que ello ocurriera sería necesario una difusión del hidrógeno a través de la red (por ejemplo aprovechando orbitales no saturados) hasta encontrarse con

otro enlace adecuado para reaccionar. Este proceso puede necesitar tiempos del orden de varios minutos<sup>28</sup> en vez de los 40 s de máximo que se han empleado aquí, o puede no ocurrir en absoluto si la energía que se suministra no es la suficiente o la configuración de la red no lo permite.

#### **4.4. ESTRUCTURA DE DEFECTOS. PROCESOS ACTIVADOS TÉRMICAMENTE EN LOS CENTROS DE CAPTURA DE CARGA.**

Existen dos tipos de defectos en la estructura del nitruro de silicio hidrogenado que pueden detectarse mediante resonancia de espín electrónico (ESR) en condiciones experimentales adecuadas. Uno es el enlace no saturado de silicio, también llamado centro  $K$ , en el que un orbital de los cuatro orbitales híbridos  $sp^3$  del silicio se encuentra sin enlazar<sup>29-34</sup>. Este defecto se puede detectar por ESR cuando el orbital está ocupado por un solo electrón, es decir, se encuentra en un estado paramagnético en el que la interacción con el campo magnético produce un desdoblamiento del nivel energético del electrón. Si por el contrario el orbital no enlazado se encuentra en un estado de doble ocupación, los momentos magnéticos de espín de los electrones se compensan, resultando en un estado diamagnético que no experimenta el desdoblamiento y por tanto no se produce la absorción de la energía electromagnética de las microondas.

El segundo posible defecto es el orbital no enlazado de nitrógeno.<sup>35-41</sup> Los átomos de nitrógeno que están enlazados a tres átomos de silicio presentan una hibridación  $sp^2$  que da lugar a tres orbitales situados en el mismo plano, mientras que cuando en alguno de los enlaces el silicio es sustituido por hidrógeno es de esperar una hibridación  $sp^3$  tetraédrica similar a la de los elementos del grupo IV. En ambos casos alguno de estos orbitales puede quedar sin enlazar dando lugar a un centro  $N$ . Este defecto es considerablemente menos frecuente y más difícil de detectar que el centro  $K$ . Las señales de ESR correspondientes a ambos centros aparecen en valores muy próximos del factor espectroscópico de desdoblamiento o factor  $g$ . Estos valores<sup>29, 35</sup> son 2.0028 para el centro  $K$  y 2.0052 para el  $N$ . Por este motivo, las respectivas señales aparecen superpuestas en el espectro, y como la correspondiente al nitrógeno es mucho más débil que la del silicio, para poder observar la primera es necesario saturar antes la segunda. Esto se logra aprovechando que el tiempo de relajación del defecto  $N$  es mayor y por tanto se seguirá observando cuando el centro  $K$  se sature al elevar la potencia de microondas incidente (ver apartado 2.6). Además puede ser necesario provocar el aumento del número de estos centros, y una de las formas de hacerlo es mediante la iluminación con luz ultravioleta. Por eso comenzamos esta sección con un apartado dedicado a su influencia en la señal de ESR.

#### 4.4.1. Influencia de la iluminación con luz UV en la detección de defectos.

Warren y sus colaboradores<sup>36-41</sup> fueron los primeros en demostrar que la combinación de un proceso térmico y la irradiación con luz ultravioleta de muestras con un alto contenido de nitrógeno puede producir un espectro de tres líneas característico del enlace de nitrógeno no saturado, superpuesto al de los enlaces no saturados de silicio. Según estos autores la activación térmica es necesaria para provocar la salida del hidrógeno desde los enlaces N-H y de esta forma aumentar el número de enlaces libres hasta un número que pueda ser detectado, mientras que la iluminación con luz ultravioleta es necesaria para convertir estos centros en sensibles al ESR, es decir, que el orbital no esté ocupado por dos electrones de espines antiparalelos, que lo harían diamagnético y por tanto insensible al campo magnético.

Con el objetivo de determinar la posible presencia de centros de N, y la influencia que puede tener en la señal la iluminación con luz UV en cuanto a la activación de centros (tanto *N* como *K*) que de otro modo no son activos para el ESR, hemos medido la señal antes y después de una irradiación de 90 minutos con luz UV para la lámina con  $R=7.5$  sometida al RTA de mayor temperatura, pero no fue posible identificar con certeza enlaces no saturados de nitrógeno. Los respectivos espectros se muestran en la figura 4.4.1. Con línea continua se representa el espectro medido en las condiciones experimentales que se emplearon con el resto de las láminas, es decir, con una potencia de 0.5 mW que garantiza la no saturación del centro *K*,<sup>42</sup> sin iluminación previa con luz UV y a temperatura ambiente. En línea de trazos se representa el espectro de la misma muestra tras el tratamiento con luz UV manteniendo los mismos parámetros de medida (potencia de microondas y ganancia del detector), mientras que en línea de puntos se encuentra el espectro que se registra incrementando en 20 veces la potencia.

El valor de cruce por cero es en los tres casos de 3384.6 G, lo que aplicando la relación entre el campo magnético y el factor *g* obtenida a partir de la ecuación 2.6.1:

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} = \frac{6787.47}{H(G)} \quad (4.4.1)$$

nos da un valor de *g* de alrededor de 2.0050. Cuando los tres enlaces de un átomo de silicio de un centro *K* están saturados por átomos de nitrógeno ( $\cdot Si \equiv N_3$ ), el valor del parámetro *g* es de 2.0028. Sin embargo se sabe que su valor se desplaza hacia valores mayores cuando la razón de nitrógeno a silicio del material se desvía de su valor estequiométrico, ya sea aumentando la proporción de nitrógeno o la de silicio. En el caso de muestras ricas en silicio la explicación está en que el átomo de silicio del centro *K* se encontrará enlazado a uno o más átomos de silicio en

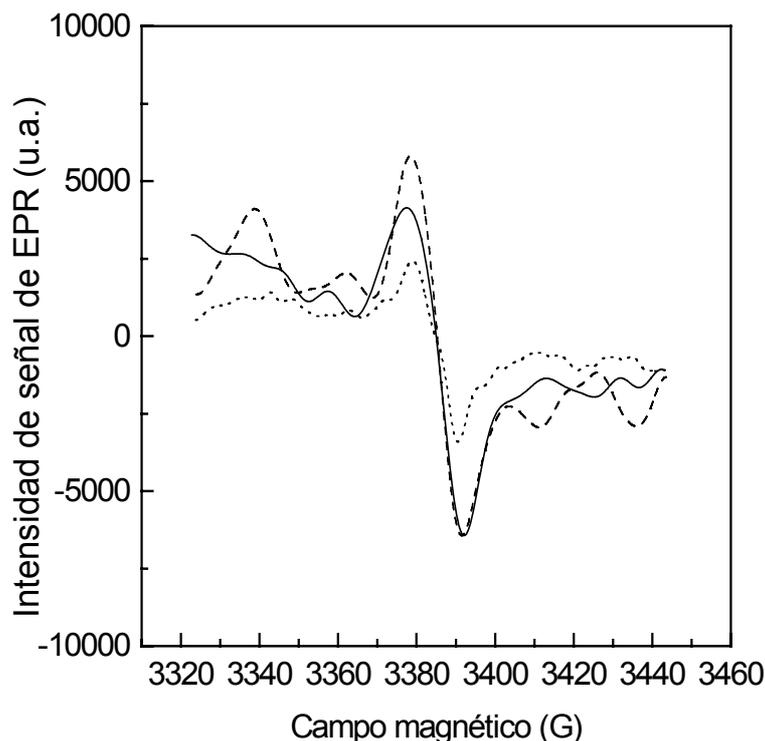


Figura 4.4.1. Espectro de resonancia paramagnética de electrones correspondiente a una muestra con  $R=7.5$  tras un proceso de RTA a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ . La línea continua corresponde al espectro medido en las condiciones usuales. Tras someter la muestra a una iluminación con luz ultravioleta durante 90 minutos se obtiene el espectro representado con línea de trazos, y al aumentar la potencia 20 veces se observa el fenómeno de saturación en el espectro de línea de puntos.

vez de sólo a átomos de nitrógeno. Cuando está enlazado a tres átomos de silicio ( $\cdot\text{Si} \equiv \text{Si}_3$ ) el valor de  $g$  es de 2.0055, y en los casos intermedios en que está enlazado a uno o dos átomos de Si toma valores comprendidos entre los de los casos extremos. Para las muestras ricas en nitrógeno el motivo por el que aumenta  $g$  está mucho menos claro y hasta el momento no ha sido estudiado con suficiente detenimiento,<sup>30</sup> atribuyéndose en algunos casos a la superposición con la señal del centro  $N$  y en otros a la señal de defectos asociados a impurezas de oxígeno, como el centro  $\cdot\text{Si} \equiv (\text{Si}_2\text{O})$ .<sup>42</sup>

El resultado de la figura 4.4.1 se resume en que la iluminación UV produce un aumento moderado de la señal asociada al centro  $K$  y la aparición de oscilaciones en la línea de base. Estas oscilaciones desaparecen al aumentar la potencia, al mismo tiempo que se satura parcialmente la absorción principal. Por consiguiente parece deducirse que en los tres casos la señal que se observa corresponde a la del centro  $K$ . El tratamiento térmico a una temperatura tan elevada como el que ha tenido la lámina de esta figura ( $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ) produce la deshidrogenación del material, pero no disminuye la densidad de enlaces no saturados de silicio porque no hay formación de enlaces Si-N. La activación que experimenta con la luz UV es característica de este defecto y debida a su energía de correlación negativa,<sup>41</sup> mientras que las dos oscilaciones de la

línea de base que aparecen a cada lado de la absorción principal pueden tener diversos orígenes. Por los valores del campo magnético en que aparecen podrían tener una contribución de las dos líneas laterales del centro  $N$ , aunque esto sólo permitiría explicar la presencia de una de ellas en cada lado. Además el hecho de que desaparecen junto con la saturación de la línea principal al aumentar la potencia del campo electromagnético indica que no se trata de la señal del enlace no saturado de  $N$ , sino más probablemente de otro tipo de efectos de la línea de base introducidos por el ruido eléctrico, el grado de desorden de la red amorfa (que puede influir en el tiempo de relajación),<sup>43</sup> o por la interacción hiperfina con otros núcleos de espín ( $I$ ) no nulo, tales como los siguientes (junto al valor del espín se da también la abundancia isotópica de cada núcleo):  $^{29}\text{Si}$  ( $I=1/2$ , 4.7 %),  $^1\text{H}$  ( $I=1/2$ , 99.98 %),  $^{13}\text{C}$  ( $I=1/2$ , 1.1 %) u  $^{17}\text{O}$  ( $I=5/2$ , 0.03 %).<sup>43</sup>

La razón por la que el centro  $N$  no es siempre observable es porque tiende a estar en un estado diamagnético ocupado por dos electrones con espines antiparalelos, debido a su proximidad a la banda de valencia. La existencia de una prolongación de la banda de valencia hacia el *gap* como consecuencia del carácter amorfo de la red favorece la ocupación de los estados del centro  $N$ . Cuando la composición del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  es rica en silicio el borde de la banda de valencia  $E_v$  está constituido por estados enlazantes Si-Si, mientras que cuando es estequiométrica o rica en nitrógeno la constituyen estados  $\pi$  no enlazantes de orbitales  $p$  del nitrógeno.<sup>44-46</sup> Por otra parte el borde de la banda de conducción  $E_c$  consiste en estados antienlazantes Si-Si para  $x < 1.3$  y estados antienlazantes Si-N para  $x > 1.3$ . Los enlaces N-H que posibilitan composiciones ricas en N dan lugar a estados muy alejados del *gap* y contribuyen a su ensanchamiento al eliminar estados Si-N del borde  $E_c$ . El enlace no saturado de Si o centro  $K$  origina un estado situado cerca de la mitad del *gap* para cualquier valor de la composición.<sup>47-49</sup> El enlace no saturado de nitrógeno consiste en un estado con carácter  $2p$  puro en disposición perpendicular tanto al plano de enlace como a la dirección del enlace roto, por lo que se trata del mismo orbital de nitrógeno  $p\pi$  no enlazante que forma el máximo de la banda de valencia en el  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , y su nivel calculado está ligeramente por encima del borde  $E_v$ . El carácter no enlazante de este orbital implica que se encuentra situado en la misma posición energética en todas las aleaciones, y su proximidad al borde  $E_v$  en las composiciones ricas en N explica la metaestabilidad de los enlaces no saturados de N. Para  $x < 1.1-1.2$  el nivel del defecto pasa a estar por debajo de  $E_v$ , por lo que existirá permanentemente en su estado diamagnético de doble ocupación insensible al ESR.<sup>39</sup>

El incremento observado de la señal asociada con el centro  $K$  después de la irradiación con luz UV es de esperar en base a su energía de correlación ( $U$ ) negativa. Seguiremos la

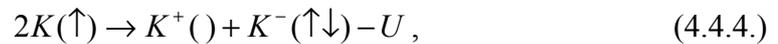
notación de representar por  $K(\uparrow)$  el centro  $K$  de Si cuando está en un estado neutro ocupado por un solo electrón, y por  $K^-(\uparrow\downarrow)$  el estado diamagnético de doble ocupación, que por tanto tiene una carga eléctrica negativa. Supongamos que la energía de enlace del electrón en el estado  $K^-(\uparrow\downarrow)$  es  $E_1$ . La salida de un electrón tendría lugar según la ecuación:



De manera similar, si la energía de enlace del electrón en el estado  $K(\uparrow)$  es  $E_2$  tendremos que:



Si  $E_1 > E_2$ , cuesta más energía ionizar un electrón de  $K^-(\uparrow\downarrow)$  que de  $K(\uparrow)$  y se dice que el sistema tiene una  $U$  negativa por definición. Otra manera equivalente de decir lo mismo es que en un sistema con una  $U$  negativa,  $K^-(\uparrow\downarrow)$  es más estable que el estado paramagnético  $K(\uparrow)$ . Restando la ecuación 4.4.3 menos la 4.4.2 se obtiene la siguiente reacción neta:



donde  $U = E_2 - E_1$  es la energía de correlación. Cuando  $E_1 > E_2$ , es decir, para un sistema de  $U$  negativa, la ecuación 4.4.4 es exotérmica. Una condición necesaria y suficiente para que un defecto sea de energía de correlación negativa es que el estado de carga intermedio sea de más energía (menos estable) que los estados de mayor y menor carga.

Hay que hacer notar que la ecuación 4.4.4 se ha utilizado sólo con la finalidad de aclarar el significado de  $U$ , pero no significa que en general dos centros de defectos actúen conjuntamente para producir esa reacción. Hay numerosas observaciones que parecen indicar claramente que el centro  $K$  tiene una  $U$  negativa,<sup>41</sup> como son el hecho de que la densidad de trampas en el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  sobrepasa claramente la densidad de centros  $K$  paramagnéticos,<sup>50, 51</sup> y la facilidad con que se produce la captura de huecos y electrones en experimentos de inyección de carga.<sup>52-56</sup>

La acción de luz ultravioleta en los centros  $K$  y  $N$  puede producir tanto una activación como una pasivación e incluso una aniquilación definitiva de los defectos dependiendo de la duración de la iluminación y la longitud de onda de la luz.<sup>33, 38, 57</sup> Los procesos que tienen lugar pueden ser considerablemente complejos y difíciles de investigar y explicar. En el caso de la señal representada en la figura 4.4.1 el efecto de la luz es un moderado incremento de la señal del centro  $K$ , que puede explicarse como una activación de centros de silicio preexistentes cargados negativamente ( $^-Si \equiv N_3$ , centro  $K^-$ ) o positivamente ( $^+Si \equiv N_3$ , centro  $K^+$ ). Dada la dificultad adicional que la iluminación UV introduce en la interpretación de los datos debido a la variedad de procesos que pueden ser activados con efectos

contrapuestos en la densidad de defectos paramagnéticamente activos, se decidió llevar a cabo el análisis comparativo de los resultados de ESR en función de la temperatura de RTA con muestras medidas sin un tratamiento de iluminación.

#### 4.4.2. Influencia de los procesos de RTA en la detección de defectos.

En la figura 4.4.2 se muestra la densidad de espines determinada a partir del área bajo la curva de absorción de la medida de ESR (restando la señal del sustrato) para las muestras depositadas con  $R=1$ ,  $R=1.6$ , y  $R=7.5$ . En base a la discusión anterior interpretamos esta señal como proveniente en exclusiva de centros de silicio, ya sea el centro  $K (\cdot Si \equiv N_3)$  o sus variantes en que uno o varios átomos de N son sustituidos por Si, puesto que en ningún caso se dan las circunstancias necesarias para la detección del centro  $N$ . Se observa que en los casos de  $R=1.6$  y  $R=7.5$  hay una significativa disminución de más de un orden de magnitud en la densidad de enlaces de silicio no saturados en estados paramagnéticos. Esta disminución ocurre hasta temperaturas de RTA entorno a 600 °C. Por encima de esa temperatura la densidad de espines aislados empieza a aumentar. Para las láminas con  $R=1$ , por el contrario, la disminución inicial apenas es significativa y el aumento comienza por encima de 400 °C, manteniéndose moderadamente hasta 800 °C e incrementándose a mayores temperaturas por encima del valor

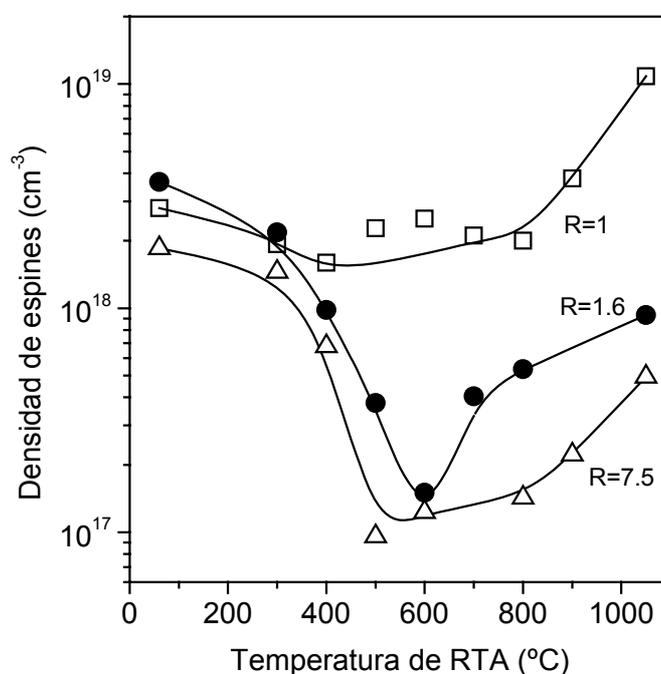


Figura 4.4.2. Datos de densidad de enlaces de silicio no saturados ( $N_{db}$ ) en estado paramagnético frente a temperatura de RTA para las muestras con las tres composiciones características, que se identifican en la figura por sus respectivos valores de  $R$ .

inicial de la muestra no tratada por RTA. El comportamiento diferente de las láminas depositadas con  $R=1$  en relación a las demás ha sido también observado en las propiedades ópticas y en la caracterización eléctrica de la intercara, como se verá en los capítulos 5° y 7°, respectivamente. Los tres tipos de caracterización dan resultados consistentes entre sí y parecen indicar que en estas muestras no tienen lugar los procesos de relajación estructural que ocurren en las depositadas con valores de  $R$  más altos. Los datos de la anchura de la banda de absorción en el infrarrojo correspondiente a los enlaces Si-N (figura 4.2.2) analizados en el apartado 4.2 también confirman este punto. El motivo parece estar en que la composición que resulta con un valor de  $R=1$  está por debajo del límite de percolación<sup>58</sup> de las cadenas de enlaces  $\text{Si}_N$  en la red tridimensional. El aumento de la proporción de un elemento de alto número de coordinación como el silicio ( $z=4$ ) estabiliza la red frente a la acción de los recocidos, haciéndola más rígida. La percolación de los enlaces Si-Si aumenta el número de constricciones al incrementar la conectividad covalente del sistema. Fenómenos similares a éste son habituales en semiconductores amorfos,<sup>59</sup> como por ejemplo en el caso bien conocido y estudiado del  $a\text{-Si}$ .

Respecto a las muestras cuya composición está por encima del límite de percolación: las depositadas con  $R=1.6$  ( $x=1.43$ ) y  $R=7.5$  ( $x=1.55$ ), éstas presentan un comportamiento muy similar entre sí en cuanto a la evolución de la densidad de defectos activos por ESR. En ambas hay una disminución de centros paramagnéticamente activos hasta temperaturas entre 500 y 600 °C y un incremento posterior, siendo los valores de las muestras con  $x=1.43$  un poco mayores que para las de  $x=1.55$ . Sin embargo existen algunas diferencias sistemáticas entre ellas que se ponen de manifiesto al examinar comparativamente los valores de  $g$  y de anchura de la línea  $\Delta H_{pp}$ , los cuales se han resumido en la siguiente tabla.

**Tabla 4.4.1.**

Temperatura de RTA	$R=1$ ( $x=0.97$ )		$R=1.6$ ( $x=1.43$ )		$R=7.5$ ( $x=1.55$ )	
	$g$	$\Delta H_{pp}$	$g$	$\Delta H_{pp}$	$g$	$\Delta H_{pp}$
—	2.0040	13	2.0027	16	2.0040	12
300	2.0042	13	2.0029	17	2.0040	12
400	2.0040	11	2.0034	12	2.0040	12
500	2.0037	11	2.0050	9	2.0040	12
600	2.0037	12	2.0040	11	2.0040	12
700	2.0038	11	2.0037	12	2.0046	11
800	2.0036	11	2.0041	13	2.0044	12
900	2.0036	9	2.0042	13	2.0042	9

Los valores de estos parámetros de la señal de ESR para las muestras no sometidas a RTA y para las que han experimentado un proceso a 300 °C revelan información importante en relación a la identificación del centro. Para el caso de  $R=1.6$  coinciden aproximadamente con los valores conocidos del centro  $K$ , mientras que en los otros dos casos se desvían hacia valores mayores de  $g$  y menores de  $\Delta H_{pp}$ . A temperaturas por encima de 400 °C también los resultados de la serie  $R=1.6$  experimentan esta desviación. En el caso de la serie  $R=1$ , estos valores están de acuerdo con el aumento de la proporción de silicio y por consiguiente con la sustitución de átomos de N del centro  $K$  por átomos de Si, mientras que para la serie  $R=7.5$  pueden estar relacionados con la posible influencia de la superposición de la señal con la del centro  $N$  o con centros en que alguno de los vecinos más próximos al átomo de silicio sea oxígeno y los demás sean silicio:  $\cdot Si \equiv (Si_2O)$ .<sup>42</sup> La mayor anchura inicial (antes de procesos de RTA a más de 400 °C) de la línea de la serie  $R=1.6$  es debida a la interacción hiperfina del enlace no saturado de Si con los tres átomos de nitrógeno que tiene como vecinos más próximos. Cuando estos átomos de nitrógeno son sustituidos por átomos de silicio esta interacción deja de existir porque el silicio (isótopo 28) tiene un espín nuclear ( $I$ ) nulo, en contraste con  $I=1$  para el N.

La disminución de la densidad de espines activos en el rango de temperaturas moderadas puede en principio obedecer a tres posibles explicaciones. Una posibilidad sería que fuera debido a una reconstrucción de la red, es decir, a una desaparición real de los defectos debido a la formación de enlaces Si-N. La segunda posible explicación es que se esté produciendo una pasivación de estos defectos mediante la formación de enlaces Si-H, donde los átomos de hidrógeno que dan lugar a la formación de estos enlaces se encontraban atrapados en microcavidades<sup>60</sup> de la red de dimensiones atómicas. En tercer lugar cabe la posibilidad de que los defectos persistan y lo que se está observando sea una transferencia de carga eléctrica activada térmicamente que hace que los defectos que estaban en estados paramagnéticos metaestables pasen a su estado estable diamagnético. Los resultados de las medidas en el IR para la serie  $R=7.5$  no reflejan ni la primera ni la segunda posibilidad (figuras 4.2.6 y 3.3.5), aunque puede ocurrir que los procesos responsables de la evolución de la estructura de defectos no se manifiesten en el espectro de IR debido a que las densidades de defectos que se detectan ( $\sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) están varios órdenes de magnitud por debajo del mínimo de la densidad de enlaces que se puede observar por espectroscopia IR ( $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). Otros autores que han estudiado el tema han encontrado una dificultad similar al intentar

establecer una asociación entre el contenido de hidrógeno y la concentración de enlaces libres de silicio, y la relación de ambos con las propiedades de captura de carga del  $\text{SiN}_x\text{:H}$ .<sup>41</sup>

En el caso de las láminas con  $R=7.5$  no hay ninguna evidencia de formación de enlaces Si-N en el rango de temperaturas en que se está produciendo el descenso de la densidad de centros activos de Si, mientras que en las láminas de  $R=1.6$  sí se detecta un incremento de la densidad de enlaces Si-N hasta 700 °C (figura 4.2.6). Los enlaces Si-H permanecen indetectables en todo el rango de temperaturas de la serie  $R=7.5$ , mientras que sí se observan en el caso  $R=1.6$  y su densidad aumenta hasta la temperatura de 700 °C (figura 3.3.3 y ecuación 3.4.1). Parece por tanto que para  $R=1.6$  sí podría haber conexión entre lo observado en el IR y por ESR, aunque no hay coincidencia en la temperatura que marca el límite de inversión de las tendencias (700 °C en el IR y 600 °C en el ESR). Sin embargo no hay relación entre lo observado por ESR y en el infrarrojo para las muestras con  $R=7.5$  (figuras 3.3.5 y 4.2.6), por lo que parece razonable asumir que, dada la semejanza entre esta serie y la de  $R=1.6$  en cuanto a la evolución con la temperatura de la densidad de centros activos, es de esperar que un mismo mecanismo sea el responsable de este proceso en ambos casos. Por consiguiente este mecanismo sería independiente de los fenómenos observados por espectroscopia infrarroja.

Para las muestras depositadas con  $R=1$  el análisis de los resultados es más complicado. El caso de las láminas ricas en silicio está menos estudiado en la literatura publicada sobre la estructura de defectos del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  y los procesos que pueden estar involucrados se conocen mucho menos que en los casos de láminas estequiométricas o ricas en nitrógeno, de mayor importancia de cara a las aplicaciones tecnológicas. La naturaleza de los defectos en el caso rico en silicio puede ser distinta a los otros dos casos, y los mecanismos que intervienen pueden ser diferentes, involucrando probablemente la ruptura de enlaces débiles Si-Si. Un ejemplo característico lo constituye la respuesta a la iluminación ultravioleta. En muestras estequiométricas o ricas en nitrógeno, la iluminación UV no provoca ninguna alteración observable de la estructura de enlaces, sino que la activación de centros que tiene lugar es debida a una reacción de conversión de carga del tipo:



por la que los centros que estaban en estados cargados diamagnéticos debido a su  $U$  negativa pasan a su estado neutro diamagnético gracias a la captura o emisión de un electrón, es decir, que la luz ultravioleta simplemente cambia el estado de espín y de carga de centros de silicio pre-existentes cargados positiva o negativamente. En cambio, en las muestras ricas en silicio la concentración de enlaces libres de silicio inducida por la luz ultravioleta puede estar

relacionada con la densidad de enlaces débiles Si-Si, es decir, que puede haber cambios inducidos por la iluminación UV en la estructura de enlaces.

El carácter negativo de la energía de correlación viene dado por la posición relativa dentro del *gap* de los centros  $K$  y  $K^0$ . El primero de ellos se encuentra  $3.5 \pm 0.1$  eV por debajo del borde de la banda de conducción, mientras que el segundo está situado  $2.6 \pm 0.1$  eV por debajo de  $E_c$ , lo que resulta en una diferencia de  $U = -0.9 \pm 0.2$  eV (estos datos corresponden a una composición de  $x=1.5$ ).<sup>40, 41, 61</sup> Puede ocurrir que estos niveles se modifiquen y la diferencia se haga más pequeña, y es probable que incluso se haga positiva, a medida que disminuye el valor de  $x$ , es decir, conforme la composición se hace rica en silicio. Por eso, en el diferente comportamiento de las muestras con  $R=1$  no sólo influye la rigidez estructural marcada por la percolación de las cadenas de enlaces de Si, sino que hay que tener también en cuenta el diferente mecanismo de generación de estos defectos y su diferente carácter al tener una energía de correlación distinta y posiblemente de signo opuesto.

En base a los diferentes aspectos expuestos en los párrafos anteriores atribuimos la disminución de la densidad de centros paramagnéticamente activos para las láminas estequiométricas ( $R=1.6$ ) y ricas en nitrógeno ( $R=7.5$ ) a una activación térmica que hace posible que estos centros que han quedado en un estado metaestable durante el crecimiento pasen a su estado estable superando la barrera energética de activación del proceso, como se muestra en la figura 4.4.3. En esta figura se ilustra también el carácter negativo de la energía de correlación. Una  $U$  negativa puede ocurrir en un sólido cuando la relajación de la red (energía polarónica) ganada por un orbital no enlazante doblemente ocupado puede compensar la repulsión coulombiana de los dos electrones, gracias a cambios en ángulos de enlace, sobrecoordinación, etc... El recocido puede permitir a los centros de defectos que se encuentren en estado paramagnético pasar a sus configuraciones energéticas más favorables, diamagnéticas y con carga eléctrica. Según los estudios de Kanicki y Warren la energía de activación que necesita este proceso térmico para tener lugar es aproximadamente  $E_a=0.43$  eV,<sup>62</sup> mientras que la ganancia de energía del proceso global es de 0.9 eV.<sup>61</sup>

Para las láminas ricas en silicio y con una composición por debajo del límite de percolación ( $R=1$ ,  $x=0.97$ ) sólo existe una leve disminución de la densidad de espines en las dos temperaturas de RTA más bajas (300 y 400 °C), en contraste con el descenso de más de un orden de magnitud que se registra en los otros dos casos. Esto parece confirmar la hipótesis de que la energía de correlación tiende a hacerse positiva cuando la composición se hace rica en silicio, lo que explica que el proceso de conversión de carga para formar estados

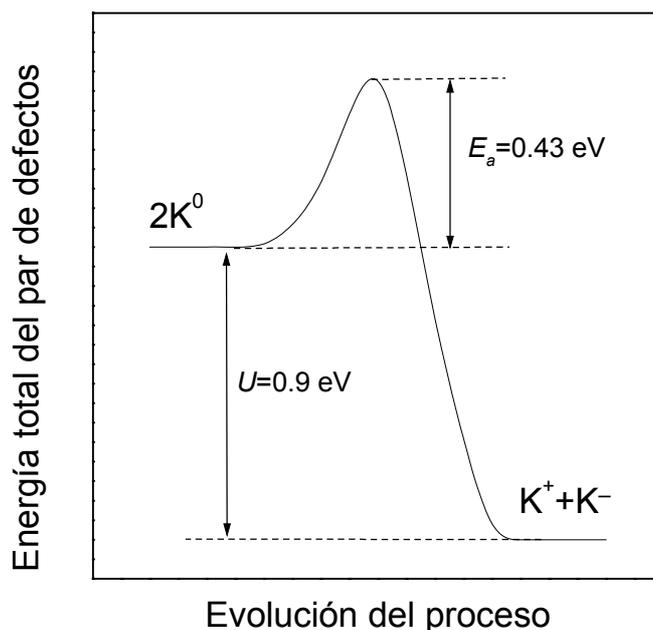


Figura 4.4.3. Diagrama esquemático de energía ilustrando el proceso de activación térmica de la conversión de centros metaestables paramagnéticos en centros estables diamagnéticos, según la ecuación 4.4.4. Los valores que se muestran de la energía de activación ( $E_a$ ) y de la energía de correlación ( $U$ ) son los que se dan en la referencia 41.

diamagnéticos deja de ser energéticamente favorable. El hecho de que estas muestras experimentan un incremento de la densidad de enlaces Si-H hasta temperaturas de 500 °C incluso superior al incremento medido para las muestras con  $R=1.6$ , parece reforzar la hipótesis de que efectivamente no puede establecerse una relación directa entre los resultados de IR y las medidas de ESR, concretamente en cuanto al contenido de hidrógeno se refiere. Posiblemente este aumento de enlaces Si-H es debido a la rotura de enlaces débiles Si-Si con formación de grupos Si-H a partir del hidrógeno no enlazado atrapado en microcavidades de la red, de forma simultánea con el proceso de la reacción 3.4.1, y no a una pasivación de orbitales no saturados de silicio preexistentes, que se hubiera reflejado en la medida de ESR. Por eso la magnitud de este fenómeno de formación de enlaces Si-H disminuye juntamente con la proporción de enlaces Si-Si al aumentar el valor de la estequiometría  $x$ .

A partir de 600 °C se invierte la tendencia para las láminas estequiométricas y ricas en nitrógeno. Veremos en el capítulo 7º que el aumento de centros activos de Si a partir de 600 °C para las láminas de la serie  $R=7.5$  coincide con un aumento de la densidad de estados de defectos en la intercara y un deterioro de las características eléctricas (resistividad y campo de ruptura)<sup>63</sup> del  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , cuya causa más probable es la deshidrogenación por evolución del hidrógeno no enlazado que se encuentra pasivando la superficie interna de microcavidades de la estructura. La pérdida de este hidrógeno puede ser responsable del deterioro de las

propiedades dieléctricas del material porque trae consigo un aumento del cociente superficie a volumen de la lámina. El mismo proceso puede explicar por qué en el caso  $R=1.6$  el deterioro de la resistividad, campo de ruptura y densidad de estados en la intercara (ver capítulo 7°) comienza a temperaturas inferiores a las que producen la pérdida del hidrógeno enlazado (figura 3.3.3). Al disminuir o desaparecer de la estructura de la lámina el hidrógeno no enlazado, éste ya no estará disponible para pasivar los enlaces de silicio rotos que se formen como consecuencia de la conversión de enlaces débiles Si-Si en enlaces no saturados según el modelo de Stutzman,<sup>47, 49</sup> y por tanto es de esperar un incremento de la densidad de espines no apareados, como se observa experimentalmente.

Finalmente, en el caso  $R=1$  la densidad de centros activos para el ESR en el rango de temperaturas entre 400 y 800 °C permanece aproximadamente estable y aparentemente insensible a la evolución del contenido de hidrógeno enlazado en este rango de temperaturas. Este comportamiento es similar al observado en el análisis de las constantes ópticas (véase capítulo 5°) que describen el borde de absorción (coeficiente de Tauc  $B$ ) o la absorción sub-gap (parámetro de Urbach  $E_0$ ). En este sentido puede decirse que existe cierto paralelismo entre la ausencia de una relajación o un ordenamiento estructural para estas láminas, según lo reflejan  $B$  y  $E_0$ , y la ausencia de efectos notables sobre la densidad de espines activos hasta temperaturas superiores a 800 °C. Posiblemente la causa sea la rigidez estructural que la existencia de percolación de cadenas de enlaces de átomos Si tetraordinados proporciona a la red. Éste puede ser el motivo por el que la deshidrogenación que comienza a producirse a temperaturas inferiores (500 °C) con la consiguiente formación de enlaces débiles Si-Si según la ecuación 3.4.3 no se traduce en generación de defectos activos hasta temperaturas superiores a 800 °C.

## REFERENCIAS.

- 
- <sup>1</sup> G. N. Parsons y G. Lucovsky, Phys. Rev. B **41**, 1664 (1990).
  - <sup>2</sup> P. C. Taylor, S. G. Bishop, D. L. Mitchell, y D. Treacy, en “*Amorphous and liquid semiconductors*”, editado por J. Stuke, Taylor and Francis, Londres (1974).
  - <sup>3</sup> I. N. Trapeznikova, O. I. Kon’Kov, E. I. Teroukov, y S. G. Yastrebov, Phys. Solid State **36**, 1519 (1994).
  - <sup>4</sup> S. Narikawa, Y. Kojima, y C. Ehara, Jap. J. Appl. Phys. **24**, L861 (1985).
  - <sup>5</sup> A. Sassella, A. Borghesi, F. Corni, A. Monelli, G. Ottaviani, R. Tonini, B. Pivac, M. Bacchetta, y L. Zanotti, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 377 (1997).
  - <sup>6</sup> J. C. Rostaing, Y. Cros, S. C. Gujrathi, y S. Poulain, J. Non-Cryst. Solids **97-98**, 1051 (1987).
  - <sup>7</sup> W. A. Lanford y M. J. Rand, J. Appl. Phys. **49**, 2473 (1978).
  - <sup>8</sup> E. Bustarret, M. Bensuoda, M. C. Habrard, J. C. Bruyère, S. Poulin, y S. C. Gujrathi, Phys. Rev. B **38**, 8171 (1988).

- <sup>9</sup> C. Savall, J. C. Bruyère, y J. P. Stoquert, *Thin Solid Films* **260**, 174 (1995).
- <sup>10</sup> S. Hasegawa, H. Anbutsu, e Y. Kurata, *Philos. Mag. B* **59**, 365 (1989).
- <sup>11</sup> Y. Liu, F. Giorgis, y C. F. Pirri, *Philos. Mag. B* **75**, 485 (1997).
- <sup>12</sup> G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, y W. Czubytyj, *Phys. Rev. B* **28**, 3234 (1983).
- <sup>13</sup> S. Hasegawa, M. Matsuda, e Y. Kurata, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2211 (1990).
- <sup>14</sup> D. Della Sala, C. Coluzza, G. Fortunato, y F. Evangelisti, *J. Non-Cryst. Solids* **77-78**, 933 (1985).
- <sup>15</sup> D. V. Tsu, G. Lucovsky, y M. J. Mantini, *Phys. Rev. B* **33**, 7069 (1986).
- <sup>16</sup> E. A. Taft, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1341 (1971).
- <sup>17</sup> G. Lucovsky, *Solid State Commun.* **29**, 571 (1979).
- <sup>18</sup> M. Maeda y H. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **58**, 484 (1985).
- <sup>19</sup> K. Zellama, L. Chahed, P. Sládek, M. L. Thèye, J. H. Bardeleben, y P. Roca i Cabarrocas, *Phys. Rev. B* **53**, 3804 (1996).
- <sup>20</sup> G. Lucovsky, Z. Jing, y D. R. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2832 (1996).
- <sup>21</sup> Z. Jing, G. Lucovsky, y J. L. Whitten, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 1613 (1995).
- <sup>22</sup> “Chemistry of the Elements”, N. N. Greenwood y A. Earnshaw, Pergamon Press, Oxford, Reino Unido (1984).
- <sup>23</sup> Z. Lu, S. S. He, Y. Ma, y G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids* **187**, 340 (1995).
- <sup>24</sup> Z. Lu, P. Santos-Filho, G. Stevens, M. J. Williams, y G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 607 (1995).
- <sup>25</sup> J. C. Bruyère, B. Reynes, C. Savall, y C. Roch, *Thin Solid Films* **221**, 65 (1992).
- <sup>26</sup> Z. Yin y F.W. Smith, *Phys. Rev. B* **43**, 4507 (1991).
- <sup>27</sup> Z. Yin y F. W. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 972 (1991).
- <sup>28</sup> R. C. Budhani, R. F. Bunshah, y P. A. Flinn, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 284 (1988).
- <sup>29</sup> D. T. Krick, P. M. Lenahan, y J. Kanicki, *Phys. Rev. B* **38**, 8226 (1988).
- <sup>30</sup> D. Jousse, J. Kanicki, D. T. Krick, y P. M. Lenahan, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 445 (1988).
- <sup>31</sup> D. Jousse, J. Kanicki, y J. H. Stathis, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1043 (1989).
- <sup>32</sup> P. M. Lenahan y S. Curry, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 157 (1990).
- <sup>33</sup> W. L. Warren, J. Kanicki, J. Robertson, E. H. Poindexter, y P. J. McWhorter, *J. Appl. Phys.* **74**, 4034 (1993).
- <sup>34</sup> W. L. Warren, C. H. Seager, J. Kanicki, M. S. Crowder, y E. Sigari, *J. Appl. Phys.* **77**, 5730 (1995).
- <sup>35</sup> W. L. Warren, P. M. Lenahan y S. E. Curry, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 207 (1990).
- <sup>36</sup> W. L. Warren, P. M. Lenahan, y J. Kanicki, *J. Appl. Phys.* **70**, 2220 (1991).
- <sup>37</sup> W. L. Warren, F. C. Rong, E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, y J. Kanicki, *J. Appl. Phys.* **70**, 346 (1991).
- <sup>38</sup> W. L. Warren, J. Robertson, y J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2685 (1993).
- <sup>39</sup> W. L. Warren, J. Kanicki, J. Robertson, y P. M. Lenahan, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1699 (1991).
- <sup>40</sup> J. Kanicki y W. L. Warren, *J. Non-Cryst. Solids* **164-166**, 1055 (1993).
- <sup>41</sup> W. L. Warren, J. Kanicki, F. C. Rong, y E. H. Poindexter, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 880 (1992).
- <sup>42</sup> S. García, D. Bravo, M. Fernández, I. Mártel, y F. J. López, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3263 (1995).
- <sup>43</sup> H. Yan, M. Kumeda, N. Ishii, y T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 876 (1993).
- <sup>44</sup> J. Robertson, *Philos. Mag. B* **63**, 47 (1991).
- <sup>45</sup> J. Robertson, *Philos. Mag. B* **69**, 307 (1994).
- <sup>46</sup> J. Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3425 (1991).
- <sup>47</sup> M. Stutzmann, *Philos. Mag. B* **60**, 531 (1989).
- <sup>48</sup> Z. E. Smith y S. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 688 (1987).
- <sup>49</sup> M. Stutzmann, *Philos. Mag. B* **56**, 63 (1987).

- 
- <sup>50</sup> S. Fujita y S. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 398 (1985).
- <sup>51</sup> S. E. Curry, P. M. Lenahan, D. T. Krick, J. Kanicki, y C. T. Kirk, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1359 (1990).
- <sup>52</sup> D. T. Krick, P. M. Lenahan, y J. Kanicki, *J. Appl. Phys.* **64**, 3558 (1988).
- <sup>53</sup> P. M. Lenahan, D. T. Krick, y J. Kanicki, *Appl. Surf. Sci.* **39**, 392 (1989).
- <sup>54</sup> D. Jousse y J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1112 (1989).
- <sup>55</sup> H. J. Stein, *J. Appl. Phys.* **57**, 2040 (1985).
- <sup>56</sup> S. L. Miller, P. J. McWhorter, T. A. Dellin, y G. T. Zimmerman, *J. Appl. Phys.* **67**, 7115 (1990).
- <sup>57</sup> W. L. Warren, C. H. Seeger, J. Kanicki, M. S. Crowder, y E. Sigari, *J. Appl. Phys.* **77**, 5730 (1995).
- <sup>58</sup> J. M. Ziman, "Models of disorder", Cambridge University Press, 1979.
- <sup>59</sup> R. Zallen, "The physics of amorphous solids", John Wiley & Sons, Nueva York.
- <sup>60</sup> F. J. Gómez, J. Garrido, J. Martínez, y J. Piqueras, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 271 (1996).
- <sup>61</sup> J. Kanicki, W. L. Warren, C. H. Seager, M. S. Crowder, y P. M. Lenahan, *J. Non-Cryst. Solids* **137-138**, 291 (1991).
- <sup>62</sup> E. D. Tober, J. Kanicki, y M. S. Crowder, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1723 (1991).
- <sup>63</sup> F. L. Martínez, A. del Prado, D. Bravo, F. López, I. Mártil, y G. González-Díaz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1280 (1999).



## *CAPÍTULO 5*

### *PROPIEDADES DE ABSORCIÓN ÓPTICA*



## 5.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados de las medidas de espectroscopia óptica en el ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR), cuyos detalles experimentales se explicaron en la sección 2.5. En el primer apartado haremos una introducción a las ecuaciones que describen la absorción óptica en los sólidos amorfos, haciendo énfasis en las peculiaridades que ésta presenta en comparación con la absorción óptica de los sólidos cristalinos. El coeficiente de absorción se obtendrá a partir de las medidas de transmitancia y reflectancia en función de la longitud de onda. Para ello las muestras han sido depositadas sobre cuarzo en vez de sobre silicio, pues es necesario un sustrato que sea completamente transparente en todo el rango estudiado del espectro. Si la energía de la luz es inferior al *gap* del nitruro, éste se comportará como transparente a esa longitud de onda y la transmisión de la luz estará determinada por el fenómeno de múltiples reflexiones en el sistema aire/SiN<sub>x</sub>:H/cuarzo/aire. La reflexión parcial de la luz en la intercara entre el nitruro y el sustrato de cuarzo produce un patrón de interferencia cuya periodicidad depende del espesor de la lámina de SiN<sub>x</sub>:H.<sup>1,2</sup> Esto se traduce en que los espectros de transmitancia y reflectancia presentan oscilaciones con esa misma periodicidad.<sup>3-5</sup> En la región de absorción, es decir, cuando la energía del fotón de luz es superior al *gap* óptico del dieléctrico, la mayor parte de la luz es absorbida en el SiN<sub>x</sub>:H y la transmitancia y reflectancia decaen a cero. En un sólido amorfo, la ruptura de la periodicidad del cristal hace que no exista una separación nítida y abrupta entre las bandas y el *gap*, sino que esta región está dominada por la prolongación de estados localizados de las bandas de valencia y conducción hacia la banda de energía prohibida. Ello se refleja en el coeficiente de absorción, cuyo borde de subida presentará una pendiente menor que en un sólido cristalino.

Presentaremos primero los resultados que se obtienen directamente de los espectros de transmisión y reflexión, que son el índice de refracción, el espesor y el coeficiente de absorción. Estos parámetros resultan del ajuste de los espectros experimentales a las ecuaciones 2.5.1 y 2.5.2, y por tanto están obtenidos por el método de Hernández-Rojas,<sup>6,7</sup> descrito en la sección 2.5. Para cada muestra se obtendrá el coeficiente de absorción en función de la energía, el cual se ajustará a continuación a las expresiones que describen la absorción *subgap* (ecuación de Urbach) y por encima del *gap* (ecuación de Tauc). De estos ajustes resultan dos parámetros, llamados energía de Urbach y parámetro de Tauc, que son indicativos de la pendiente del coeficiente de absorción óptica. Como esta absorción está marcada principalmente por el carácter amorfo del material, los parámetros de Urbach y Tauc serán una buena descripción del grado de desorden de la red de enlaces. De la ecuación de

Tauc se obtiene también un valor para el *gap*, que es el que vamos a adoptar como referencia. Debido a la prolongación de las bandas hacia la zona del *gap*, la definición de éste es imprecisa y existen otras formas de definirlo además del valor de Tauc.<sup>8,9</sup>

El espectro de transmisión de estas mismas muestras fue medido y analizado independientemente por el grupo del Dr. E. Márquez en la Universidad de Cádiz mediante otro procedimiento distinto al de Hernández-Rojas (véase apartado 2.5),<sup>10, 11</sup> obteniéndose nuevos valores del coeficiente de absorción frente a la energía. Estos valores pudieron ser ajustados a la ecuación de Tauc, dando resultados para el *gap* y el parámetro de Tauc que fueron promediados con los obtenidos mediante el método de Hernández-Rojas para compensar los errores introducidos por cada uno de los dos procedimientos. Los coeficientes de absorción calculados mediante el método basado sólo en el espectro de transmisión no pudieron ser ajustados a la expresión de Urbach, porque no se obtuvieron valores suficientes dentro de la región *subgap* de baja absorción. Por tanto los resultados de este parámetro corresponderán sólo a los obtenidos mediante el primero de los métodos.

## 5.2. ABSORCIÓN ÓPTICA EN SÓLIDOS AMORFOS.

El comportamiento de la constante dieléctrica cerca del borde de una banda fue propuesto por Tauc<sup>12</sup> de la siguiente manera:

$$\omega^2 \varepsilon'' = C(h\nu - E_g)^2, \quad (5.2.1.)$$

donde  $\varepsilon''$  es la parte imaginaria de la constante dieléctrica<sup>13</sup> y  $E_g$  define un *gap* de energía. Esta ecuación se deduce de un modelo en el cual los estados electrónicos en un sólido amorfo son considerados como estados extendidos donde no se aplican restricciones a la conservación del vector de onda  $k$  en las transiciones de estados ocupados a estados vacíos.<sup>14</sup> De esta forma, suponiendo una aproximación de densidades parabólicas de estados extendidos y elementos constantes de la matriz óptica, se obtiene la ecuación anterior.

En el estrecho margen espectral de la región del borde de absorción, se tiene que  $\alpha$  y  $\varepsilon''$  son aproximadamente proporcionales entre sí a través de la relación:

$$\alpha = (2\pi\nu/nc)\varepsilon'', \quad (5.2.2.)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz. Sustituyendo  $\varepsilon''$  por su valor dado por la ecuación 5.2.1 resulta la siguiente relación para el coeficiente de absorción:

$$\alpha = C(h\nu - E_g)^2/nh\nu. \quad (5.2.3.)$$

La pequeña dependencia que presenta  $n$  con  $h\nu$  puede ser despreciada y los datos experimentales pueden entonces ser ajustados a una recta:

$$\sqrt{\alpha h\nu} = B(h\nu - E_g). \quad (5.2.4.)$$

Esta relación lineal de  $\sqrt{\alpha h\nu}$  con la energía es válida para los valores de  $h\nu$  en el limitado rango de datos del borde absorción en el que las aproximaciones se verifican. La pendiente de este ajuste es el coeficiente de Tauc,  $B$ , el cual es indicativo de la densidad de estados en los bordes de las bandas,<sup>15</sup> mientras que  $E_g$  es una energía característica que también se obtiene del ajuste y define un *gap* de energía.

En niveles de absorción más bajos, por debajo de la región del borde de Tauc, hay una prolongación exponencial de  $\alpha(h\nu)$  que generalmente se asocia con el desorden intrínseco presente en un sólido amorfo.<sup>16, 17</sup> Esta dependencia exponencial con la energía fue observada por primera vez por Urbach<sup>18</sup> en cristales iónicos y viene descrita por la siguiente relación:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 e^{h\nu/E_0}, \quad (5.2.5.)$$

donde  $E_0$  se denomina energía de Urbach. Hay diversas explicaciones que justifican la existencia del borde de absorción de Urbach en los sólidos amorfos. En el caso del nitruro de silicio se acepta que se debe a transiciones entre estados electrónicos localizados en la prolongación de la banda de valencia y estados extendidos en la banda de conducción.<sup>19, 20</sup> Por tanto  $E_0$  representa la pendiente de la prolongación de la banda de valencia, que al ser más ancha que la prolongación de la banda de conducción, domina este proceso tanto para composiciones ricas en silicio como ricas en nitrógeno.<sup>21</sup>

En el análisis de los resultados que se hace en el último apartado nos centraremos en los tres parámetros ópticos que se obtienen de los ajustes del coeficiente de absorción a las ecuaciones 5.2.4 y 5.2.5: anchura de la banda de energía prohibida o *gap* de energía ( $E_g$ ), coeficiente de Tauc ( $B$ ) y energía de Urbach ( $E_0$ ). Se harán los cálculos con los valores de  $\alpha$  obtenidos por los dos métodos descritos y se hallará la media de los dos valores que resulten para cada parámetro (excepto para la energía de Urbach, que como se ha explicado en la introducción de este capítulo, es difícil de calcular con los datos del coeficiente de absorción obtenidos sólo a partir del espectro de transmisión en el segundo de los procedimientos). Los resultados se compararán en función de la temperatura de los procesos térmicos rápidos a los que fueron sometidas las muestras.

### 5.3. ÍNDICE DE REFRACCIÓN, ESPESOR Y COEFICIENTE DE ABSORCIÓN.

En la figura 5.3.1 se muestran algunos de los valores del espesor y del índice de refracción obtenidos a partir de los espectros de transmisión y reflexión por el método de Hernández-Rojas. El índice de refracción es el correspondiente a una longitud de onda de 633

nm. Este valor se ha escogido porque corresponde a la longitud de onda del láser de He-Ne que se utiliza en los procedimientos elipsométricos usuales para la medida del índice de refracción, y por tanto es el valor habitual de  $\lambda$  en el que éste se suele dar. En la figura 5.3.1 sólo se incluyen los resultados de las muestras con una composición inicial de  $x=0.97$ , que hemos preferido separar de los otros dos tipos porque son las que experimentan variaciones más significativas de estos parámetros. Se observa que el efecto de los tratamientos térmicos rápidos es una disminución del espesor de las láminas, acompañada de un incremento del índice de refracción.

La densidad óptica viene dada por el valor del índice de refracción, y éste a su vez por la densidad de átomos o enlaces polarizables. En general, la densidad óptica es una función monótona (pero no siempre lineal) de la densidad estructural. La figura 5.3.1 indica un incremento de  $n$  y por tanto un incremento de la densidad óptica.<sup>22</sup> El espesor óptico ( $n \times d$ ) permanece casi constante porque  $d$  disminuye. Si asumimos que no se pierden átomos, esto implicaría que la lámina se hace más densa, aumentando por tanto su densidad estructural y la de enlaces ópticamente activos. Por el contrario, en el caso de las láminas con composiciones iniciales  $x=1.43$  y  $x=1.55$ , no existe disminución de espesor (véase figura 5.3.2), y para  $x=1.55$  el índice de refracción permanece prácticamente constante mientras que para  $x=1.43$  la parte superior de la figura 5.3.2 indica una disminución de la densidad óptica a temperaturas altas de RTA. Puesto que las láminas con composición inicial de  $x=1.43$  pierden átomos de

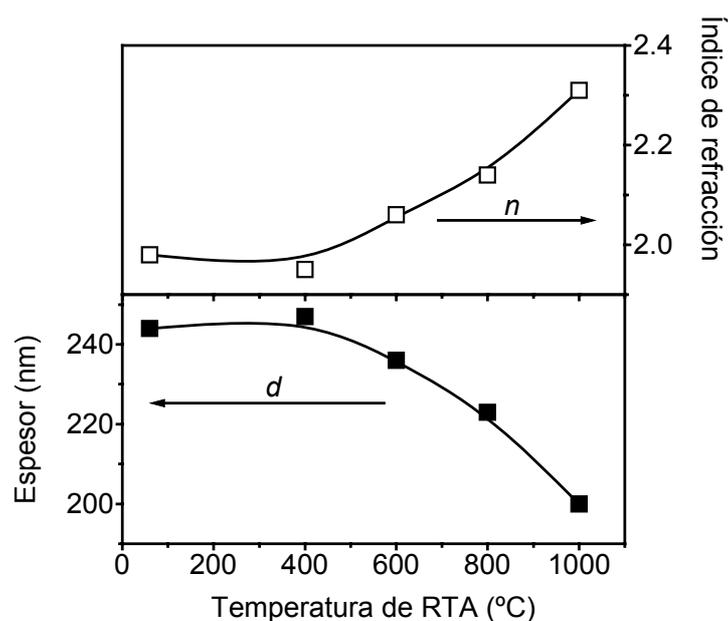


Figura 5.3.1. Espesor  $d$  e índice de refracción  $n$  en función de la temperatura de RTA para las láminas con una composición inicial de  $x=0.97$ .

nitrógeno a estas temperaturas (sección 3.2), quiere decirse que si el espesor  $d$  permanece constante entonces la densidad estructural debe disminuir, lo que es consistente con que la densidad óptica se haga también más pequeña.

El coeficiente de absorción se obtiene junto con el índice de refracción a partir de la parte imaginaria de éste.<sup>23</sup> En la figura 5.3.3 se muestra una gráfica comparativa de  $\alpha$  frente a  $h\nu$  para las tres composiciones analizadas en este estudio. En esta gráfica se observa de manera clara el incremento de la energía del borde de absorción ( $gap$ ) con el aumento del parámetro  $R$ , es decir, a medida que la proporción de nitrógeno se incrementa en la composición.<sup>24, 25</sup> En el apartado siguiente analizaremos en detalle este efecto cuando estudiemos la evolución del  $gap$ , el parámetro de Tauc y la energía de Urbach con la temperatura de los tratamientos posteriores al depósito. También se observa en la figura 5.3.3 que la pendiente del borde de Urbach es mayor en las láminas ricas en nitrógeno ( $R=7.5$ ) que en las casi-estequiométricas ( $R=1.6$ ), mientras que las láminas ricas en silicio ( $R=1$ ) tienen el borde de subida más abrupto que las otras dos.

La gráfica 5.3.4 reúne los resultados del coeficiente de absorción frente a la energía para todas las muestras analizadas de la serie  $R=1.6$ . De esta serie se hicieron dos grupos de láminas: uno que fue sometido a procesos de RTA a temperaturas de hasta 600 °C (representado en la parte superior de la gráfica), y otro para tratamientos a altas temperaturas de hasta 1050 °C (parte inferior de la gráfica). Mientras que la muestra recocida a 300 °C tiene

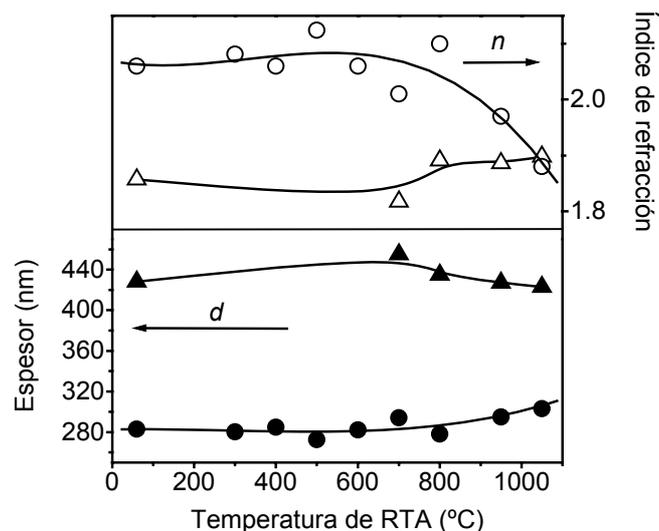


Figura 5.3.2. La parte inferior de esta figura muestra el espesor ( $d$ ) de las láminas con un cociente nitrógeno a silicio de  $x=1.43$  (●) y  $x=1.55$  (▲) frente a la temperatura de RTA. En la parte superior representamos el índice de refracción ( $n$ ) de estos dos mismos tipos de láminas:  $x=1.43$  (○) y  $x=1.55$  (Δ).

un coeficiente de absorción muy similar a la no tratada por RTA, las recocidas a temperaturas entre 400 °C y 600 °C muestran un aumento significativo de la pendiente del borde de Urbach. Respecto a las recocidas a temperaturas altas, vemos que hay una progresiva disminución de la pendiente al aumentar la temperatura por encima de 700 °C. En el caso de la muestra tratada a 950 °C (trazo azul en la parte inferior de la figura 5.3.4) la región de baja absorción está afectada por un notable grado de superposición con las oscilaciones de los espectros de transmitancia y reflectancia producidas por el fenómeno de múltiples reflexiones.

En las gráficas 5.3.5 y 5.3.6 se han representado los resultados del coeficiente de absorción para las series  $R=1$  y  $R=7.5$ , respectivamente. Debido a que las muestras con  $R=1$  tienen un *gap* notablemente inferior a las otras, se alcanza en ellas a la zona de máxima absorción en la que  $\alpha$  toma un valor constante. El rango de medida del espectrofotómetro se extiende hasta una longitud de onda de 200 nm, que se corresponde con una energía de 6.2 eV. Como veremos en el siguiente apartado cuando estudiemos los resultados de los ajustes, las láminas de composición rica en nitrógeno ( $R=7.5$ ) y casi-estequiométrica ( $R=1.6$ ) llegan a tener un *gap* de más de 5 eV, por lo que el número de puntos de datos que se pueden calcular en la zona de alta absorción es más escaso que para las ricas en silicio ( $R=1$ ). Los datos de la figura 5.3.5 muestran que la pendiente del borde de subida del coeficiente de absorción apenas se ve afectada por la temperatura en las muestras ricas en silicio. Hay un desplazamiento del borde hacia valores menores de la energía (una disminución del *gap*), pero

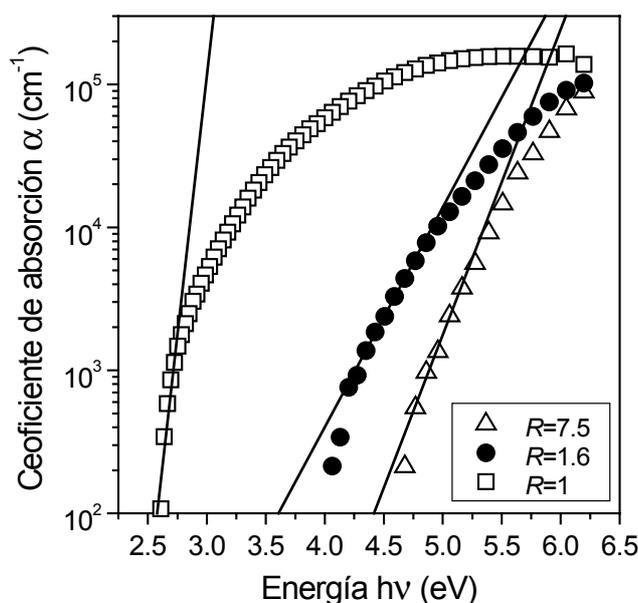


Figura 5.3.3. Gráfica comparativa del coeficiente de absorción  $\alpha$  frente a la energía de la radiación absorbida  $h\nu$ . Los datos corresponden a los tres tipos de composiciones que se estudian en esta tesis y que se obtienen con las relaciones de flujo ( $R$ ) indicadas en la figura. Los ajustes lineales indican el borde de absorción de Urbach.

la pendiente permanece prácticamente inalterada. En las muestras ricas en nitrógeno, por el contrario, la pendiente aumenta significativamente hasta 950 °C (excepto para 700 °C, en que el coeficiente de absorción es muy similar al de la muestra no recocida), y disminuye a la temperatura más alta de recocido (1050 °C). En esta última se produce de nuevo el efecto, ya comentado en una de las gráficas de la serie  $R=1.6$ , consistente en las oscilaciones de  $\alpha$  en la zona de baja absorción causadas por la influencia de los espectros de transmitancia y reflectancia en esta zona.

En estas gráficas (5.3.4–5.3.6) se ha utilizado una escala logarítmica en el eje vertical para poner de manifiesto el carácter aproximadamente exponencial del borde de subida del coeficiente de absorción, también llamado borde de Urbach. En el apartado siguiente estudiaremos comparativamente el valor del coeficiente de Urbach obtenido a partir del ajuste de la región del borde inicial de subida en la zona en que es aproximadamente lineal en la representación logarítmica.

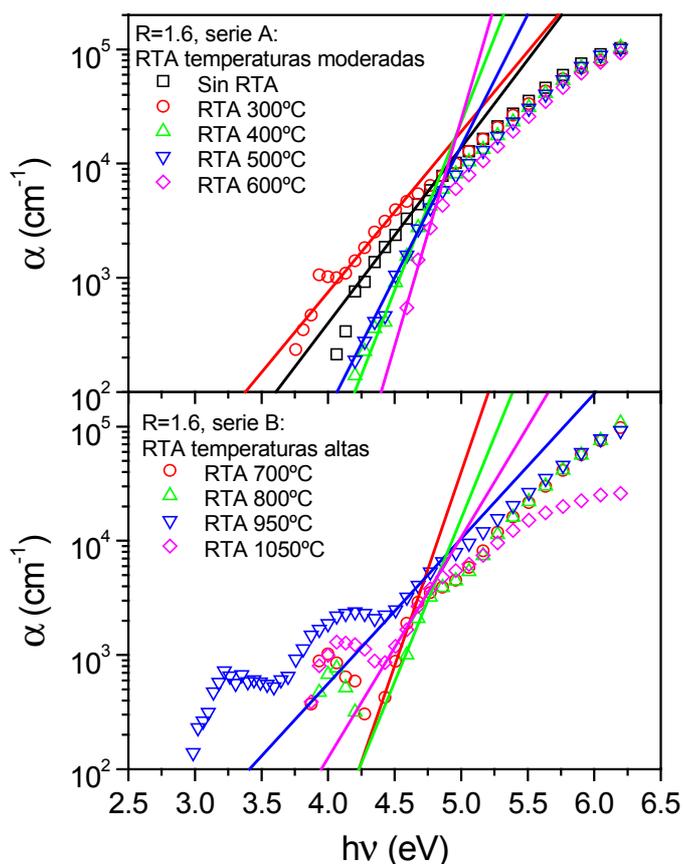


Figura 5.3.4. Coeficiente de absorción óptica de las láminas con una composición inicial de  $x=1.43$  (depositadas con  $R=1.6$ ). La serie A fue sometida a RTAs a temperaturas relativamente bajas, mientras que la serie B experimentó temperaturas mucho más altas. Los ajustes lineales en escala logarítmica se corresponden con un borde de absorción exponencial según la ecuación 5.2.5.

Hay numerosos resultados publicados que relacionan la composición del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  y el índice de refracción.<sup>26</sup> Por ejemplo Knolle<sup>27</sup> encuentra una correlación lineal entre  $n$  y el porcentaje atómico de silicio, mientras que Makino<sup>28</sup> demuestra que el índice de refracción del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  puede expresarse como combinación lineal de los índices de refracción del  $a\text{-Si:H}$  y el  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  usando como factores de peso las densidades de enlaces Si-Si y Si-N. Si suponemos que todo el nitrógeno está enlazado a silicio, e ignoramos la presencia del hidrógeno, se puede expresar la relación entre enlaces Si-Si y Si-N en función de la relación nitrógeno a silicio ( $x$ ). Utilizando los valores de  $x$  obtenidos en el estudio de composición mediante RBS/EDX (sección 3.2) hemos calculado los valores del índice de refracción por el método de Makino, encontrando el acuerdo con los valores resultantes de la espectroscopia óptica (figuras 5.3.1 y 5.3.2) sólo es bueno en las láminas que no han sido sometidas a ningún proceso de RTA y en aquellas en que los recocidos no alteran la estequiometría (p. ej. las crecidas con  $R=7.5$ ). La pérdida de nitrógeno que tiene lugar para temperaturas de RTA superiores a 600 °C en las muestras con  $x \leq 1.43$  produce un incremento del valor calculado de  $n$  hacia el valor del silicio amorfo ( $n=3.3$ ) que no se refleja en los valores experimentales para la lámina de composición casi-estequiométrica ( $x=1.43$ , figura 5.3.2), y que en las láminas ricas en silicio ( $x=0.97$ ) es notablemente mayor que el incremento observado (figura 5.3.1).

Otra posibilidad es comparar el índice de refracción con la densidad de empaquetamiento, obtenida como el cociente de la densidad del material en forma de la lámina delgada respecto a su densidad volumétrica. Las densidades atómicas de un material

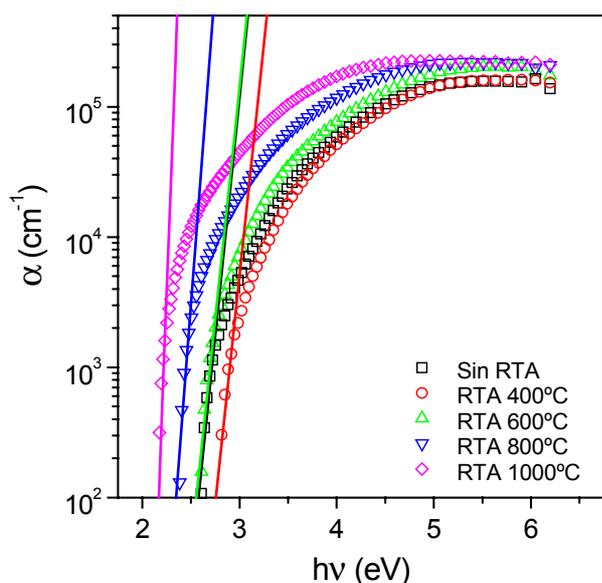


Figura 5.3.5. Coeficiente de absorción frente a energía para las láminas con composición inicial  $x=0.97$  ( $R=1$ ) y distintas temperaturas de RTA.

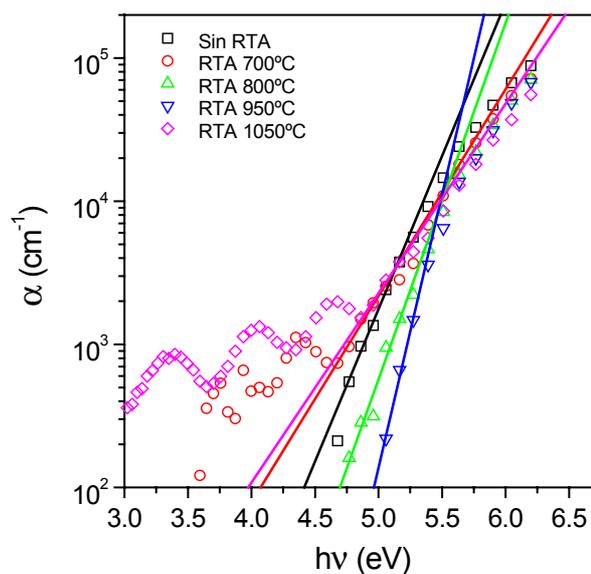


Figura 5.3.6. Coeficiente de absorción para las láminas con composición inicial  $x=1.55$  ( $R=7.5$ ) y distintas temperaturas de RTA.

en lámina delgada ( $N_{\text{film}}$ ) se determinan comparando los valores del espesor con la densidad superficial ( $N \cdot d$ ) que se obtiene de las medidas de RBS, mientras que la densidad volumétrica ( $N_{\text{bulk}}$ ) se puede estimar mediante una interpolación (o extrapolación) lineal entre las densidades volumétricas del silicio y del nitruro de silicio estequiométrico, suponiendo que el compuesto  $\text{SiN}_x$  está libre de hidrógeno.<sup>29</sup> Para los valores experimentales de  $x$  por encima de  $4/3$  se obtiene que  $N_{\text{bulk}} > N(\text{Si}_3\text{N}_4)$ , y por tanto la presencia de una cierta concentración de hidrógeno que no ha sido tomada en cuenta es puesta de manifiesto de una manera indirecta. El cálculo de la densidad de empaquetamiento por este procedimiento resultó en unas tendencias completamente análogas a las de los valores calculados de  $n$  por el método de Makino, aunque la densidad de empaquetamiento es sistemáticamente inferior debido al efecto de ignorar el contenido de hidrógeno.

El cálculo del índice de refracción y la densidad de empaquetamiento a partir de los datos de composición, según las consideraciones expuestas en los párrafos anteriores, conduce a pensar que el incremento de  $n$  con la temperatura de RTA, observado experimentalmente para las láminas con una composición inicial de  $x=0.97$  (figura 5.3.1), es menor de lo que sería de esperar dada la pérdida de nitrógeno que tiene lugar en estas láminas a temperaturas por encima de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , y que por tanto este incremento está relacionado solamente con la densificación que tiene lugar en estas láminas y no con los cambios de composición.

#### 5.4. CONSTANTES DE ABSORCIÓN ÓPTICA: *GAP*, ENERGÍA DE URBACH Y PARÁMETRO DE TAUC.

En este apartado realizamos un estudio comparativo de la evolución de los tres parámetros que se obtienen al ajustar el coeficiente de absorción a las expresiones de Urbach (5.2.5) y Tauc (5.2.4). Ya se han presentado en la sección anterior los valores del coeficiente de absorción frente a la energía en escala logarítmica, de los que inmediatamente se deduce el parámetro de Urbach como la pendiente en el borde inicial de subida. El valor del *gap* y el coeficiente de Tauc se obtienen del ajuste lineal de  $\sqrt{\alpha h\nu}$  frente a  $h\nu$  en la zona de absorción posterior al borde de subida. La figura 5.4.1 muestra este tipo de representación para tres láminas de las composiciones en que se centra el estudio ( $R=1$ ,  $R=1.6$  y  $R=7.5$ ) y que no han sido tratadas con ningún proceso posterior al depósito. Se incluyen también los ajustes lineales a la expresión de Tauc (ecuación 5.2.4) en la región de fuerte absorción. El corte de estos ajustes con la ordenada  $y=0$  es el *gap* de Tauc, y la pendiente es el parámetro  $B$ . Se aprecia claramente un incremento del *gap* y de la pendiente al aumentar la proporción de

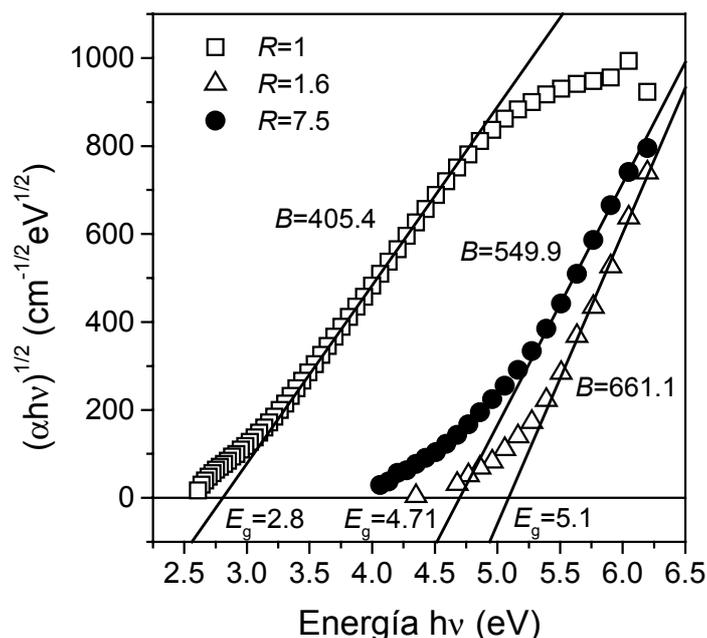


Figura 5.4.1. Gráfica comparativa de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  frente a la energía para las tres composiciones tratadas en este estudio. Se observa el aumento del *gap* y de la pendiente (parámetro de Tauc) conforme aumenta *R* y por tanto la proporción de nitrógeno en la lámina.

nitrógeno del  $\text{SiN}_x\text{:H}$ . A diferencia de lo que ocurrió con la pendiente del borde de absorción *subgap* (región de Urbach), en que la muestra rica en silicio tenía un valor mayor que las otras dos, la pendiente de Tauc experimenta un aumento monótono con el contenido de nitrógeno.

En la figura 5.4.2 se pueden ver los datos del coeficiente de absorción de las muestras de la serie  $R=1.6$  en la representación en que la ecuación de Tauc es una recta. Estos datos son los que se representaron en una escala logarítmica en la figura 5.3.4 para todas las temperaturas de RTA estudiadas en este conjunto de muestras. En las gráficas de la figura 5.4.2 se ha incluido también el ajuste lineal de donde se obtienen *B* y  $E_g$ . Este ajuste se realiza siempre en la zona de mayor absorción, correspondiente a transiciones entre estados de las bandas que no involucran por tanto estados localizados dentro del *gap*. En el conjunto de muestras recocidas a temperaturas intermedias (parte superior de la gráfica) se puede observar que el *gap* aumenta hasta la temperatura de 600 °C. La pendiente o parámetro de Tauc también aumenta, excepto en la de 600 °C, que se desvía un poco de la tendencia general. En el conjunto de láminas tratadas a temperaturas elevadas (parte inferior de la gráfica) tanto la pendiente como el *gap* disminuyen monótonamente a partir de 700 °C.

Las figuras 5.4.3 y 5.4.4 corresponden a los datos del coeficiente de absorción de las muestras con  $R=1$  y  $R=7.5$ , respectivamente, en la forma correspondiente a la expresión de Tauc, para todos los procesos de RTA a los que se han sometido estas muestras. Los valores

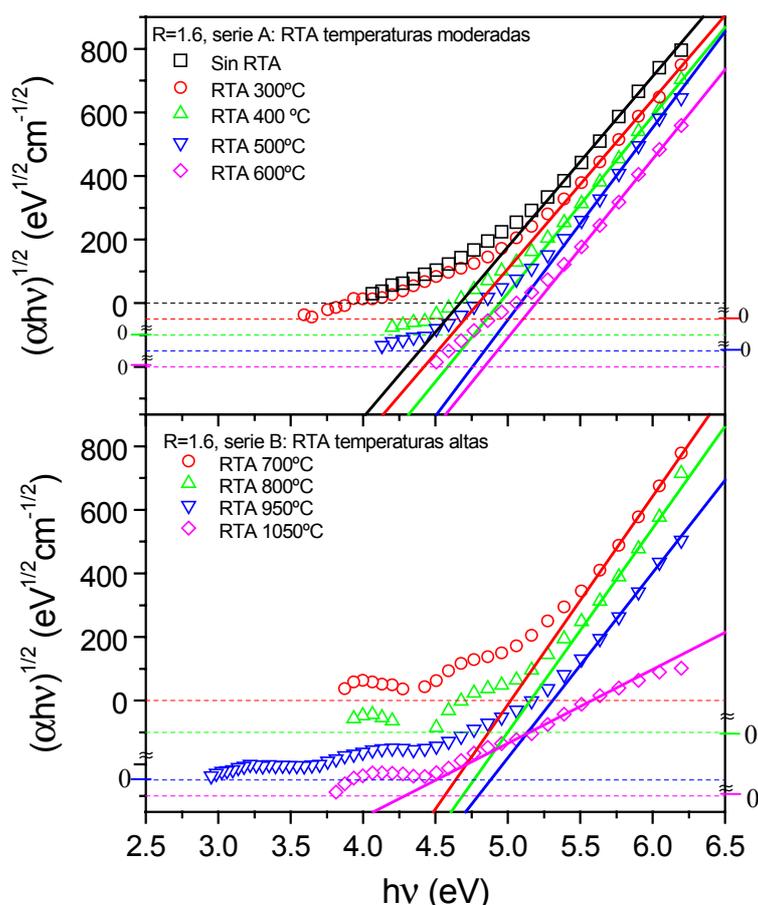


Figura 5.4.2. Representación de  $\sqrt{\alpha h\nu}$  frente a  $h\nu$  para obtener el parámetro de Tauc y el valor del *gap*. Las gráficas están desplazadas en el eje vertical para mayor claridad. La ordenada  $y=0$  se ha representado en cada uno de los casos con el color correspondiente a la gráfica a la que se refiere. El punto donde esta ordenada corta a la recta ajustada es el valor del *gap*.

del coeficiente de absorción de estas figuras son por tanto los mismos que se habían representado en escala logarítmica en las gráficas 5.3.5 y 5.3.6. Los ajustes lineales a la ecuación 5.2.4 indican que en el caso  $R=1$  existe una disminución del *gap* con la temperatura a partir de 400 °C, mientras que para  $R=7.5$  hay un aumento hasta 950 °C y una disminución a la temperatura de 1050 °C. Al igual que ocurrió con la pendiente de Urbach, las variaciones de la pendiente del ajuste de Tauc son poco significativas en la serie  $R=1$ . Para las muestras con  $R=7.5$ , la pendiente aumenta en las láminas recocidas a 800 °C y 950 °C respecto a la no recocida y a la tratada a 700 °C, mientras que vuelve a disminuir a la temperatura de 1050 °C.

#### 5.4.1. Anchura de la banda de energía prohibida.

El *gap* ( $E_g$ ) o anchura de la banda de energía prohibida que resulta del ajuste del coeficiente de absorción en función de la energía en las gráficas 5.4.2–5.4.4 se ha representado en la figura 5.4.5 frente a la temperatura de los procesos de RTA. Estos valores

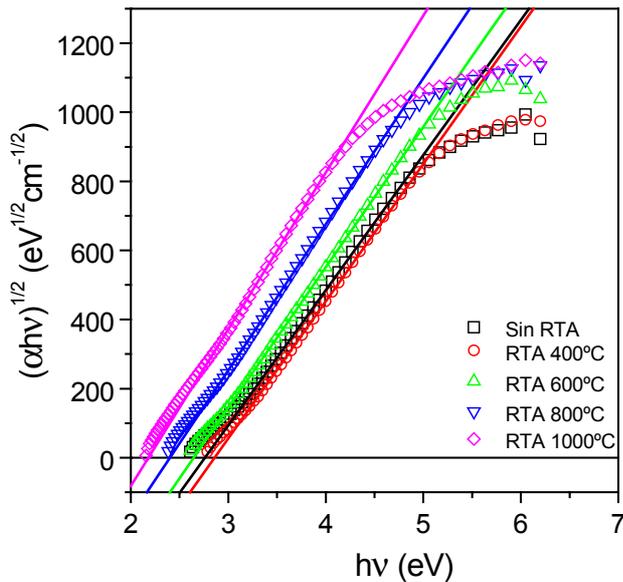


Figura 5.4.3. Gráficas de  $\sqrt{\alpha h\nu}$  frente a  $h\nu$  para las láminas depositadas con  $R=1$  y varias temperaturas de RTA. Se incluyen los ajustes lineales de donde se obtienen  $B$  y  $E_g$ .

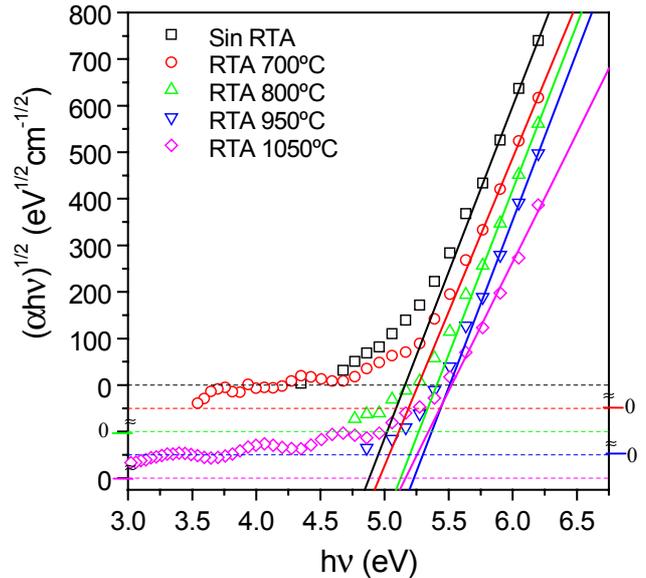


Figura 5.4.4. Gráficas de  $\sqrt{\alpha h\nu}$  frente a  $h\nu$  para la serie  $R=7.5$ . Están desplazadas en el eje de ordenadas, indicándose el origen para cada una de ellas.

son una media de los resultados obtenidos con los dos procedimientos utilizados para el cálculo del coeficiente de absorción. La anchura de la banda de energía prohibida experimenta un aumento hasta un máximo a una cierta temperatura que depende de la composición. Las muestras con una composición inicial de  $x=1.43$  muestran el mayor incremento, mientras que la variación es menor para las láminas de estequiometría  $x=0.97$  y  $x=1.55$ .

La explicación de estos cambios del valor del  $gap$  óptico se encuentra en las mismas reacciones de enlaces de la red que propusimos para explicar los procesos de redistribución y pérdida de hidrógeno (3.4.1–3.4.3), y que a continuación volvemos a analizar en el contexto de las propiedades de absorción óptica:

#### A.- Muestras con enlaces Si-H ( $x=0.97$ y $x=1.43$ ).

En el caso de las láminas con  $x=0.97$  y  $x=1.43$  el incremento inicial del  $gap$  con temperaturas de RTA comparativamente bajas es debido a la sustitución de enlaces Si-Si por enlaces Si-H, dado que los estados  $\sigma$  del enlace Si-H se encuentran más profundos en el diagrama de bandas que los estados  $\sigma$  del enlace Si-Si, disminuyendo por tanto la energía del borde de la banda de valencia  $E_v$ , mientras que los estados  $\sigma^*$  Si-H se encuentran a una energía similar a la de los estados  $\sigma^*$  Si-Si, por lo que la energía de la banda de conducción  $E_c$  no se ve afectada.<sup>30</sup> Este proceso está de acuerdo con el que se propuso para explicar la

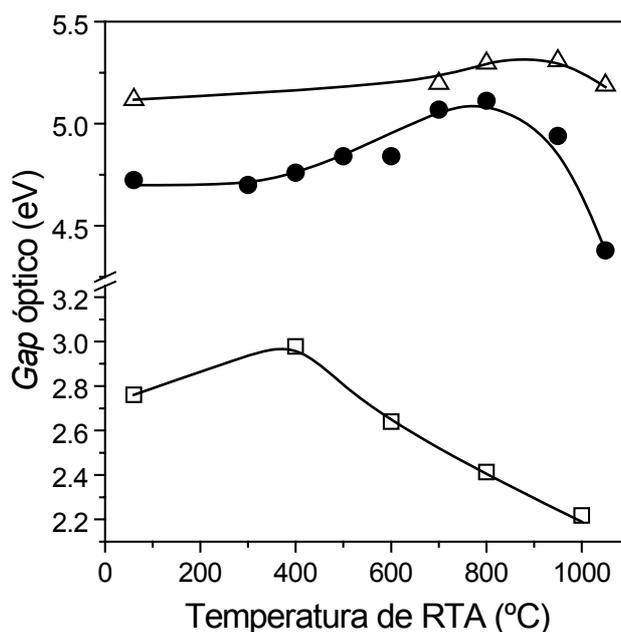
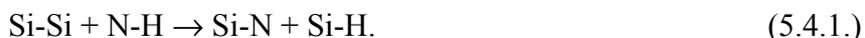
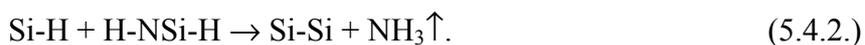


Figura 5.4.5. Anchura de la banda de energía prohibida (*gap*) como función de la temperatura de RTA para los tres tipos de láminas considerados en este estudio: □  $x=0.97$ , ●  $x=1.43$  y △  $x=1.55$ .

evolución del hidrógeno en el rango de bajas temperaturas de RTA (ecuación 3.4.1) para estas muestras, y que era el siguiente:



Esta reacción tenía lugar hasta la temperatura de 500 °C en las muestras ricas en silicio ( $x=0.97$ ) y hasta 700 °C en las casi-estequiométricas ( $x=1.43$ ). Aunque los rangos de temperatura no coinciden exactamente con los del incremento del *gap* (figura 5.4.5), la diferencia puede ser debida a los diferentes tipos de sustratos empleados (cuarzo y silicio), que pueden alterar la tensión interna (*estrés*) con que crece la lámina y por tanto influir en sus propiedades. El mismo argumento en sentido opuesto explica por qué el proceso de pérdida de hidrógeno y nitrógeno que tiene lugar a las temperaturas elevadas de RTA (ecuación 3.4.2) produce una disminución en el *gap* óptico. La reacción que se propuso fue la siguiente:

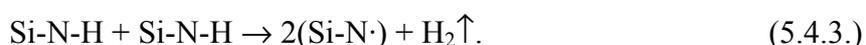


En este caso tenemos la formación de enlaces Si-Si y la ruptura de enlaces Si-H, junto con la pérdida de nitrógeno. En las láminas de la serie  $R=1.6$  (composición inicial  $x=1.43$ ) la efusión del nitrógeno provoca que la estequiometría disminuya de 1.43 hasta aproximadamente 1.1 a partir de 600 o 700 °C (ver observación *b* de la página 77), mientras que en la serie  $R=1$  la variación ocurre desde  $x=1.1$  hasta  $x=0.5$ . Es bien conocido que cambios de composición en torno al límite de percolación<sup>31</sup>  $x=1.1$  tienen una fuerte influencia en  $E_g$ , debido a que en este

rango los grupos (*clusters*) y cadenas de enlaces Si-Si son substituidos por enlaces Si-N, produciendo la transición de una red parecida a la del silicio amorfo a una red propia del nitruro de silicio.<sup>30, 32, 33</sup>

*B.- Muestras sin enlaces Si-H (x=1.55).*

Las reacciones anteriores entre enlaces de la red no son válidas para la muestras con  $x=1.55$  porque sólo tienen enlaces N-H, careciendo de una cantidad de Si-H que sea detectable por espectroscopia infrarroja. Por encima de 950 °C observamos una disminución del *gap*, acompañada de una pérdida significativa de enlaces N-H (desde  $2.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  a 900 °C hasta  $1.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  a 1050 °C) que está provocada por la reacción de enlaces propuesta en el apartado 3.4 (ecuación 3.4.3) y que reproducimos a continuación:



Aunque al igual que sucedió en el apartado anterior, la temperatura que marca el inicio de ambos procesos no coincide exactamente, la hipótesis más razonable es que estén asociados al mismo mecanismo, por los motivos que exponemos seguidamente. Según Robertson<sup>30</sup> la introducción de grupos =N-H en el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  en puesto de enlaces N-N ensancha el *gap* al elevar  $E_c$ .  $E_v$  por el contrario no se ve afectada, al continuar formado el máximo de la banda de valencia por estados  $\text{Np}\pi$ . El incremento de  $E_c$  es debido a una mezcla de estados N-H que tienen un *gap* más ancho. Por tanto parece que mientras que el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tiene un borde de la banda de conducción con una masa efectiva baja, que permanece relativamente poco afectada por el desorden topológico de la red, la introducción de una proporción significativa de grupos =NH produce un aumento de  $E_c$ . Esto explicaría la reducción del valor de  $E_g$  cuando estos enlaces se pierden a la mayor temperatura de RTA.

*5.4.2. Coeficiente de Tauc y energía de Urbach.*

El parámetro de Tauc ( $B$ ) se representa en la figura 5.4.6 como función de la temperatura de RTA para los tres tipos de muestras que se han utilizado en este estudio de las propiedades ópticas. Es interesante comparar la evolución del parámetro de Tauc con la de la energía de Urbach ( $E_0$ ) obtenida a partir del ajuste de  $\alpha$  a la ecuación 5.2.5. En la figura 5.4.7 se encuentran los valores de  $E_0$  en función de la temperatura de los tratamientos térmicos. En el caso de  $B$  los valores que se muestran en la gráfica son la media de los obtenidos en las dos medidas y con los dos diferentes métodos de cálculo expuestos en el apartado 2.5, mientras que para  $E_0$  sólo tenemos valores obtenidos por el método de Hernández-Rojas, ya que el otro

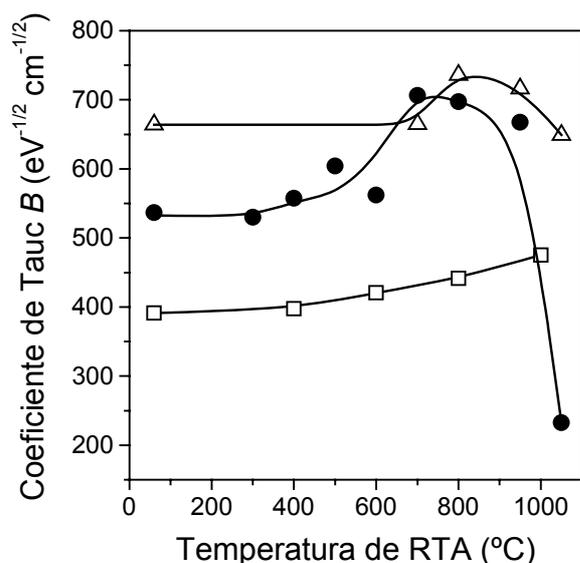


Figura 5.4.6. Coeficiente de Tauc frente a temperatura de RTA para las láminas cuya composición antes de los procesos térmicos es:  $\square$   $x=0.97$ ,  $\bullet$   $x=1.43$  y  $\Delta$   $x=1.55$ .

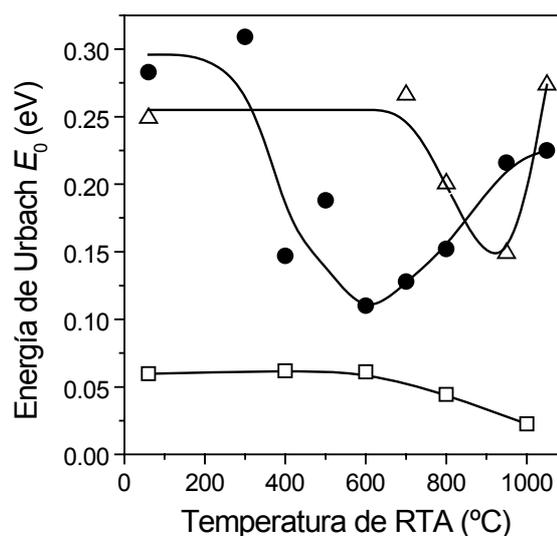


Figura 5.4.7. Energía de Urbach  $E_0$  (eV) como función de la temperatura de RTA para las láminas analizadas en el texto:  $\square$   $x=0.97$ ,  $\bullet$   $x=1.43$  y  $\Delta$   $x=1.55$ .

método calcula el coeficiente de absorción de una forma que no proporciona suficientes valores de  $\alpha$  en la zona de baja absorción. Al comparar las figuras 5.4.6 y 5.4.7 lo primero que se advierte es que los valores de  $B$  y  $E_0$  siguen tendencias opuestas en función de la temperatura. La correlación inversa existente entre estos dos parámetros ya había sido observada con anterioridad por Robertson<sup>34</sup> en función de la relación nitrógeno a silicio del  $\text{SiN}_x\text{:H}$ . En nuestro caso observamos que una correlación análoga tiene lugar cuando estos parámetros experimentan cambios inducidos por la temperatura.

Los parámetros  $B$  y  $E_0$  son indicativos del grado de prolongación de los bordes de las bandas hacia la región del *gap* como consecuencia del carácter amorfo de la red.  $B$  es la pendiente del ajuste de  $\alpha$  a la ecuación 5.2.4, y por tanto un aumento de  $B$  significa un aumento de la pendiente del borde de absorción y un incremento del orden de la estructura. La energía de Urbach por el contrario es la inversa de la pendiente de la parte exponencial del borde de absorción, es decir, la inversa de la pendiente de la extensión de la banda de valencia hacia la zona del *gap*, que en el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  es más ancha que la prolongación de la banda de conducción. Según Robertson<sup>34</sup> la formación de agrupaciones (*clusters*) que tiene lugar en torno a la composición del límite de percolación  $x=1.1$  produce un fuerte grado de penetración de las bandas en la región del *gap*. Esto produce un mínimo en la pendiente de Tauc  $B$  alrededor de  $x=1.0$  y un máximo en la energía de Urbach en torno a  $x=1.4$ , lo cual está de acuerdo con las tendencias que observamos en estos parámetros para las láminas de composiciones  $x=0.97$ , 1.43 y 1.55 antes de recibir los tratamientos térmicos (Fig. 5.4.6 y

5.4.7). En cuanto a la dependencia con la temperatura de RTA, vemos que hay dos tipos de comportamiento dependiendo de si la composición inicial está por encima o por debajo del límite de percolación  $x=1.1$ .<sup>35</sup> En el primer caso existe un mínimo de  $E_0$  y un máximo de  $B$  para una temperatura de 600–700 °C en la serie  $R=1.6$  y 800–950 °C en la serie  $R=7.5$ , mientras que en el segundo caso las variaciones son menos significativas y la tendencia es monótona, sin máximos ni mínimos. A continuación analizamos cada uno de los dos casos:

*A.- Composición por encima del límite de percolación ( $x=1.43$  y  $x=1.55$ ).*

Las muestras con  $x=1.43$  y  $x=1.55$  experimentan una evolución de  $E_0$  y  $B$  con la temperatura de RTA que está determinada por la difusión del hidrógeno en el  $\text{SiN}_x\text{:H}$ .<sup>34</sup> El hidrógeno es el átomo más móvil tanto en el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  como en el  $\alpha\text{-Si:H}$  y por tanto se le considera generalmente como el responsable de los cambios estructurales que ocurren por debajo de la temperatura de cristalización. Cuando la formación de la lámina se lleva a cabo a temperatura ambiente el coeficiente de difusión del hidrógeno en el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  es tan pequeño que cada átomo de hidrógeno permanecerá en el primer sitio de enlace que encuentre durante el proceso de depósito. Entonces la estructura de la lámina de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  está determinada esencialmente por una temperatura efectiva mucho mayor característica de la descarga de plasma usada en el depósito de la lámina. Cuando las láminas son sometidas a procesos térmicos rápidos a temperaturas por debajo de 600–700 °C para las muestras con  $x=1.43$  y por debajo de 800–950 °C para las muestras con  $x=1.55$  la red experimenta un proceso de relajación y reconstrucción que se observa como un aumento de  $B$  y una disminución de  $E_0$ , y también en el incremento del *gap* mencionado anteriormente. En este rango de temperaturas no hay pérdida de hidrógeno de la estructura de la lámina, y en el caso de las muestras con una composición inicial de  $x=1.43$  observamos en el espectro de infrarrojo de las láminas (véase sección 3.3 y referencia 36) que el hidrógeno no enlazado atrapado en microcavidades<sup>37</sup> de la estructura forma enlaces con los átomos de la red, incrementando la densidad de enlaces Si-H de  $4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  en la muestra no sometida a RTA hasta  $7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  para la muestra que ha recibido un proceso de RTA a 600 °C. Esta incorporación de hidrógeno es un reflejo del ordenamiento de la red que está teniendo lugar y hace que el incremento de orden sea más pronunciado que en las láminas con  $x=1.55$ , en las que el aumento de la densidad de enlaces N-H es significativamente menor. A temperaturas por encima de 700 °C para las láminas con una composición inicial de  $x=1.43$  y 950 °C para aquellas con  $x=1.55$ , el coeficiente de difusión del hidrógeno es tan alto que la mayor parte del hidrógeno deja el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  durante el proceso de RTA. En este caso  $E_0$  aumenta y  $B$  disminuye, porque el

desorden de la red del  $\text{SiN}_x\text{H}$  se ve limitado por procesos de reconstrucción mucho más lentos basados en el movimiento de átomos de silicio y nitrógeno, ya que cada vez menos átomos de hidrógeno están disponibles para la neutralización de defectos.

El comportamiento descrito en el párrafo anterior está de acuerdo con las tendencias reflejadas en las figuras 5.4.6 y 5.4.7. De manera adicional, en el caso de las muestras con una composición inicial de  $x=1.43$ , otro efecto se superpone a la pérdida de hidrógeno; se trata de la pérdida de nitrógeno que tiene lugar a temperaturas por encima de 600–700 °C. Debido a esta pérdida de nitrógeno la composición de las muestras cambia de alrededor de  $x=1.4$  para temperaturas de RTA inferiores a 600 °C hasta  $x=1.1$  a 1050 °C, es decir, la composición se desplaza hacia el límite de percolación  $x=1.1$  en este rango de temperaturas. Como el grado más fuerte de extensión de las bandas hacia la región del *gap* se produce para composiciones en torno al límite de percolación, esto hace que la disminución de  $B$  y el aumento de  $E_0$  sean más pronunciados que para las láminas con  $x=1.55$ , que no experimentan ningún cambio de composición. En el caso de  $E_0$  esto significaría que su valor máximo estaría alrededor de  $x=1.1$  cuando su variación está causada por cambios de composición provocados por procesos térmicos, en lugar de en  $x=1.4$  como propone Robertson<sup>34</sup> comparando datos de diferentes composiciones obtenidas con distintos parámetros de crecimiento por diversos autores.

#### *B.- Composición por debajo del límite de percolación ( $x=0.97$ ).*

El comportamiento de las muestras con una composición inicial de  $x=0.97$ , que está por debajo del límite de percolación, es diferente comparado con el de los otros dos tipos de muestras. Tanto  $B$  como  $E_0$  permanecen prácticamente constantes, observándose sólo un ligero y continuo incremento de  $B$  y una disminución similar de  $E_0$ . En el apartado 5.3 ya se hizo notar el comportamiento diferente de las láminas con  $x=0.97$  en el índice de refracción y el espesor. Parece claro por tanto que el límite de percolación separa composiciones que producen diferentes propiedades estructurales en las láminas. Por debajo de  $x=1.1$  existe percolación de enlaces Si-Si en la red, y es bien conocido que la hibridación  $sp^3$  de los átomos de silicio forma un tetraedro que es una estructura muy rígida. Cuando la proporción de silicio en las láminas aumenta de modo que la estequiometría  $x$  se reduce por debajo del límite de percolación, la conectividad de la red covalente aumenta y el alto número de coordinación del silicio incrementa el número de constricciones presentes. Esto tiene como efecto producir una estructura que es mucho más rígida. Como consecuencia, las láminas con  $x=0.97$  casi no experimentan relajación térmica, como puede comprobarse en las figuras 5.4.6 y 5.4.7. Además estas láminas tienen muy pocos enlaces N-H, y se sabe<sup>38</sup> que un bajo contenido de

[N-H] conduce a un aumento de la tensión interna de la lámina, debido a que la ausencia de grupos N-H reduce la flexibilidad de la red.

C.- Comparación con el parámetro FWHM de la banda Si-N del IR.

Es interesante comparar la evolución de los parámetros  $B$  y  $E_0$  con los cambios de la anchura de la banda de absorción en el infrarrojo correspondiente a los enlaces Si-N. Este parámetro se representó en las figuras 4.2.2 y 4.2.3 del capítulo anterior, cuando se analizó la influencia de los procesos de RTA en la banda Si-N. En la figura 5.4.8 volvemos a representar estos datos en función de la temperatura de RTA para los tres tipos de láminas que estamos analizando. La anchura de esta banda (FWHM: *full width at half maximum* o anchura a mitad de altura) es indicativa del grado de desorden en la estructura de la red del nitruro, porque la energía a la que se produce la absorción de la radiación infrarroja por parte del grupo Si-N depende de la longitud y el ángulo del enlace. Cuanto mayor sea la dispersión de ángulos y longitudes de enlace mayor será la anchura de la banda. De aquí el interés de comparar esta gráfica con las gráficas de los parámetros  $B$  (Fig. 5.4.6) y  $E_0$  (Fig. 5.4.7). La dependencia del parámetro FWHM con la temperatura de RTA en las láminas con  $x=1.43$  y  $x=1.55$  sigue una disminución inicial y un aumento posterior de una manera similar a como vimos para el parámetro de Urbach, indicando un incremento de orden a temperaturas de RTA moderadas y

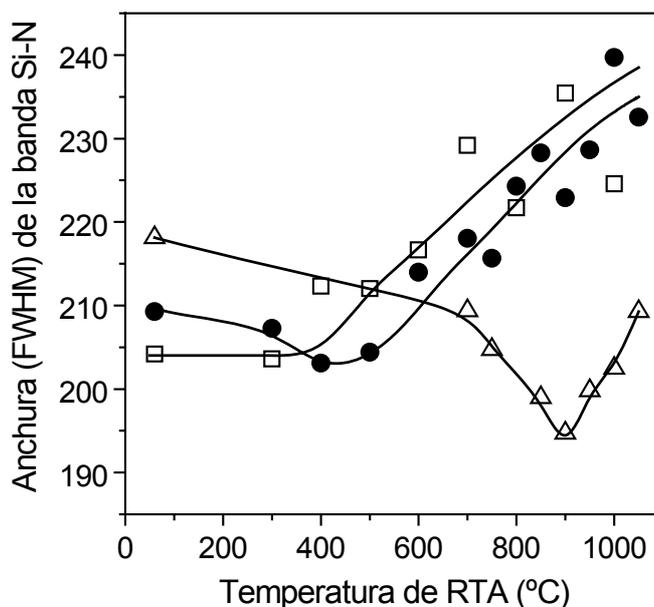


Figura 5.4.8. Anchura a mitad de altura (FWHM) de la banda de absorción de los enlaces Si-N en el espectro de infrarrojo. Las composiciones iniciales son □  $x=0.97$ , ●  $x=1.43$  y △  $x=1.55$ .

un posterior aumento del desorden estructural a altas temperaturas. Una diferencia con respecto al comportamiento de  $E_0$  es que el valor mínimo tiene lugar a temperaturas inferiores: 900 °C para las láminas con  $x=1.55$  (en lugar de 950 °C) y 400 °C para las láminas con  $x=1.43$  (en vez de 600 °C). Estas diferencias en la temperatura óptima de RTA pueden ser entendidas en términos de la diferente tensión interna que las respectivas muestras soportan debido a los diferentes tipos de sustratos sobre los que están crecidas (silicio para las medidas del espectro de IR y cuarzo para las medidas de los espectros de transmisión y reflexión). Las muestras con  $x=0.97$  tienen de nuevo un comportamiento diferente al de las otras dos tipos, no mostrando ninguna disminución inicial del parámetro FWHM y un importante incremento por encima de 300 °C. De forma similar a como ocurrió con  $B$  y  $E_0$ , el coeficiente FWHM indica que la tensión estructural de estas láminas no es relajada por el RTA.

#### 5.4.3. Relación entre la energía de Urbach y la densidad de enlaces no saturados de silicio a través del modelo de conversión de enlaces débiles en enlaces rotos.

En la figura 5.4.9 realizamos una gráfica comparativa de la densidad de enlaces de silicio no saturados determinada por resonancia de espín electrónico (véase sección 4.4) frente a la energía de Urbach, para la serie de láminas que tienen el menor contenido total de hidrógeno enlazado (la serie con composición inicial  $x=1.43$ ). La tendencia observada en esta gráfica para esta serie reproduce bien la tendencia general encontrada por Stutzmann en silicio amorfo hidrogenado y que propuso a favor de su modelo de conversión de enlaces débiles Si-Si en enlaces no saturados.<sup>39</sup> Según Stutzmann el comportamiento con la temperatura de la densidad de enlaces no saturados debe ser paralelo al de  $E_0$  debido al proceso de intercambio estructural entre enlaces débiles (responsables de los estados de las colas de las bandas) y enlaces no saturados (defectos que dan lugar a estados profundos en el *gap*). En este sentido, la idea de enlaces débiles como precursores de enlaces no saturados es directa: al aumentar el desorden estructural de la red la densidad de enlaces sometidos a una fuerte tensión (y por tanto debilitados) aumenta y una cierta proporción de ellos se romperá y dará lugar a estados de defectos de niveles profundos.

Los enlaces debilitados por la fuerte tensión a la que se encuentran sometidos debido a la ausencia de equilibrio de la red amorfa dan lugar a estados localizados enlazantes y anti-enlazantes que forman la prolongación de la banda de valencia y de conducción hacia el *gap*. Bajo determinadas condiciones estos centros potencialmente generadores de defectos pueden atrapar portadores de carga, que causan la disociación del enlace dando lugar a la formación de enlaces rotos o no saturados. La región de energía situada por encima del borde de

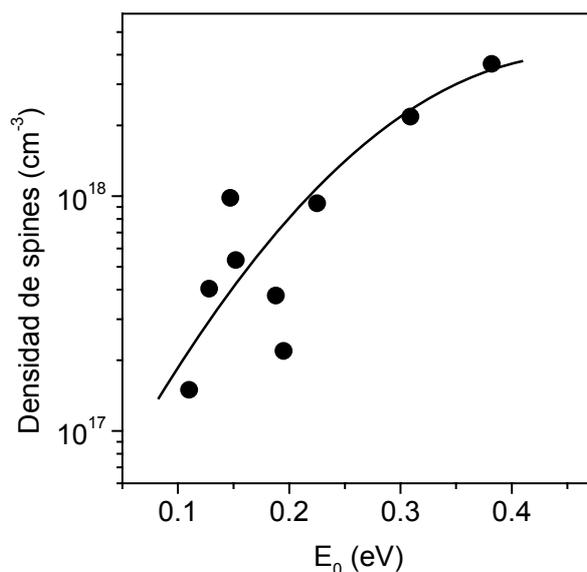


Figura 5.4.9. Densidad de espines en estado paramagnético en enlaces de silicio no saturados como función del parámetro de Urbach para las láminas con un cociente nitrógeno a silicio original de  $x=1.43$ .

movilidad de la banda de valencia está caracterizada por una prolongación cuya densidad de estados decae exponencialmente hacia el *gap* con una pendiente caracterizada por el parámetro  $E_0$ , que se observa directamente en el espectro de absorción como la pendiente de Urbach. Estos estados son debidos a orbitales enlazantes de enlaces débiles Si-Si. La formación espontánea de enlaces no saturados a partir de estos enlaces débiles está determinada por una energía de demarcación a partir de la cual la prolongación de la banda se interrumpe, debido a que la energía necesaria para romper el enlace débil es menor que la energía ganada por la relajación de la red circundante. Gracias a esta ganancia de energía los estados de defectos resultantes pueden tener una energía mayor que la de los estados de la prolongación de la banda de los que proceden, es decir, se encuentran más profundos en el *gap*.

La figura 5.4.9 refleja el mismo tipo de comportamiento que el modelo de Stutzmann. Sin embargo sólo hemos podido verificar este paralelismo para las muestras de la serie  $x=1.43$  y no en los otros dos tipos de muestras. En las láminas ricas en nitrógeno la correlación falla porque el mínimo de  $E_0$  tiene lugar a una temperatura muy distinta que el mínimo de la densidad de espines ( $N_{ss}$ ) detectada por ESR, mientras que en las ricas en silicio  $E_0$  varía muy poco y no tiene un mínimo. En el análisis de los resultados de resonancia de espín electrónico (apartado 4.4) se interpretaron los mínimos de la densidad de espines para las series ricas en nitrógeno y casi-estequiométrica según un modelo en el cual la disminución de  $N_{ss}$  con las temperaturas moderadas de RTA era debido a una reacción de intercambio de carga entre

defectos, y no a una variación de la densidad de estos defectos. Esta interpretación surgió como consecuencia de la observación de que las láminas ricas en silicio no presentaban una disminución significativa de la densidad de enlaces no saturados detectados por ESR, pese a experimentar una reacción en la que enlaces Si-Si son eliminados y sustituidos por enlaces Si-H, mientras que las láminas ricas en nitrógeno, cuya densidad de enlaces Si-Si y Si-H debe ser muy pequeña (indetectable en el IR), sí experimentaban una tendencia de  $N_{ss}$  similar a la de las láminas de composición casi-estequiométrica. Si la relación que se pone de manifiesto en la figura 5.4.9 es debida a una asociación directa entre enlaces débiles Si-Si y los enlaces no saturados detectados por ESR, sería necesario replantear la interpretación que se hizo de los resultados de la serie casi-estequiométrica en términos del modelo de transferencia de carga, pues sí estaría habiendo una variación de la densidad de defectos y no sólo de su estado de carga. En tal caso la disminución de  $N_{ss}$  hasta la temperatura de 600 °C sería debida a la destrucción de enlaces Si-Si, que causa también el aumento de la pendiente de Urbach (disminución de  $E_0$ ), mientras que el aumento para temperaturas superiores estaría asociado a la reacción de deshidrogenación que tiene lugar con la formación de enlaces débiles Si-Si. Con los resultados disponibles no es posible distinguir cuál de los dos mecanismos es realmente el responsable. Cuando se analizaron los resultados de ESR, el paralelismo existente entre los datos de las series  $R=1.6$  y  $R=7.5$  hizo pensar que un mismo proceso debería ser el responsable para ambas, y así se discutió en ese apartado. La buena correlación entre  $N_{ss}$  y  $E_0$  presentada en la figura 5.4.9 puede hacer pensar que en la serie  $R=1.6$  haya una relación directa entre la densidad de espines y las reacciones que determinan la evolución de enlaces Si-Si y Si-H. La clarificación de este punto requeriría la medida de la densidad de defectos en el *gap* por una técnica que no dependiera del estado de carga de estos defectos (como por ejemplo las técnicas de deflexión fototérmica<sup>8,40</sup> y fotocorriente constante<sup>39</sup>).

## REFERENCIAS.

- 
- <sup>1</sup> S. G. Tomlin, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) **1**, 1667 (1968).
  - <sup>2</sup> S. G. Tomlin, J. Phys. D: Appl. Phys. **5**, 847 (1972).
  - <sup>3</sup> F. Reizman y W. Van Gelder, Solid-St. Electron. **10**, 625 (1967).
  - <sup>4</sup> M. J. Rand y D. R. Wonsidler, J. Electrochem. Soc. **125**, 99 (1978).
  - <sup>5</sup> B. Gauthier-Manuel, Meas. Sci. Technol. **9**, 485 (1998).
  - <sup>6</sup> J. L. Hernández-Rojas, M. L. Lucía, I. Mártil, G. González-Díaz, J. Santamaría, y F. Sánchez-Quesada, Applied Optics **31**, 1606 (1992).
  - <sup>7</sup> J. L. Hernández-Rojas, "Dispositivos de heterounión basados en el semiconductor cuaternario Cu(Ga, In)Se<sub>2</sub>", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1992.
  - <sup>8</sup> A. D. Stewart y D. I. Jones, Philos. Mag. **57**, 431 (1988).

- 
- <sup>9</sup> R. Zallen, "The Physics of Amorphous Solids", John Wiley & Sons, Nueva York.
- <sup>10</sup> R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
- <sup>11</sup> C. Corrales Alba, "Propiedades ópticas y efectos fotoinducidos en películas delgadas del sistema semiconductor vítreo As-Se", Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, 1994.
- <sup>12</sup> J. Tauc, R. Grigorovici, y A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 627 (1966).
- <sup>13</sup> S. H. Wemple y M. DiDomenico, *Phys. Rev. B* **3**, 1338 (1971).
- <sup>14</sup> P. Craig Taylor, "Noncrystalline Semiconductors", editado por M. Pollack, CRC Press, Boca Ratón, FL, 1987.
- <sup>15</sup> D. L. Wood y J. Tauc, *Phys. Rev. B* **5**, 3144 (1972).
- <sup>16</sup> S. K. O'Leary, S. R. Johnson, y P. K. Lim, *J. Appl. Phys.* **82**, 3334 (1997).
- <sup>17</sup> M. H. Cohen, H. Fritzsche, y S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1065 (1969).
- <sup>18</sup> R. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
- <sup>19</sup> J. Bauer, *Phys. Stat. Sol. A* **39**, 411 (1977).
- <sup>20</sup> S. Hasegawa, M. Matsuda, e Y. Kurata, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 741 (1991).
- <sup>21</sup> J. Robertson, *Philos. Mag. B* **69**, 307 (1994).
- <sup>22</sup> M. Gupta, V. K. Rathi, R. Thangaraj, O. P. Agnihotri, y K. S. Chari, *Thin Solid Films* **204**, 77 (1991).
- <sup>23</sup> H. Philipp, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 299 (1973).
- <sup>24</sup> A. J. Lowe, M. J. Powell, y S. R. Elliot, *J. Appl. Phys.* **59**, 1251 (1986).
- <sup>25</sup> H. Stützel, *J. Non-Cryst. Solids* **90**, 267 (1987).
- <sup>26</sup> S. A. Almeida y S. R. P. Silva, *Thin Solid Films* **311**, 133 (1997).
- <sup>27</sup> W. R. Knolle, *Thin Solid Films* **168**, 123 (1989).
- <sup>28</sup> T. Makino, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 450 (1983).
- <sup>29</sup> B. Selle, comunicación privada.
- <sup>30</sup> J. Robertson, *Philos. Mag. B* **63**, 47 (1991).
- <sup>31</sup> J. M. Ziman, "Models of Disorder", Cambridge University Press, 1979.
- <sup>32</sup> K. Maeda e I. Umezu, *J. Appl. Phys.* **70**, 2745 (1991).
- <sup>33</sup> G. Sasaki, M. Kondo, S. Fujita, y A. Sasaki, *Jap. J. Appl. Phys.* **21**, 1394 (1982).
- <sup>34</sup> J. Robertson, *Philos. Mag. B* **69**, 307 (1994).
- <sup>35</sup> F. L. Martínez, I. Mártil, G. González-Díaz, A. M. Bernal-Oliva, J. M. González-Leal, y E. Márquez, *Thin Solid Films* **343-344**, 433 (1999).
- <sup>36</sup> F. L. Martínez, I. Mártil, G. González-Díaz, B. Selle, e I. Sieber, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 523 (1998).
- <sup>37</sup> R. C. Budhani, R. F. Bunshah, y P. A. Flinn, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 284 (1988).
- <sup>38</sup> S. Hasegawa, Y. Amano, T. Inokuma, e Y. Kurata, *J. Appl. Phys.* **72**, 5676 (1992).
- <sup>39</sup> M. Stutzmann, *Philos. Mag. B* **60**, 531 (1989).
- <sup>40</sup> A. Iqbal, W. B. Jackson, C. C. Tsai, J. W. Allen, y C. W. Bates, *J. Appl. Phys.* **61**, 2947 (1987).

## *CAPÍTULO 6*

# *MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LA ESTRUCTURA*

*SiN<sub>x</sub>:H/Si*



## 6.1. INTRODUCCIÓN.

Una vez analizadas las propiedades ópticas y estructurales del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  en los capítulos anteriores, la segunda parte de este trabajo va a tratar sobre sus características eléctricas. Para ello la metodología experimental difiere ligeramente de la primera parte de la tesis, ya que se hace necesario aplicar contactos eléctricos al nitruro y al sustrato de silicio. Por este motivo iniciamos esta segunda parte con un capítulo experimental en el que se describen en primer lugar los detalles de la fabricación de las estructuras metal-nitruro-silicio (M-N-S) destinadas a las medidas eléctricas. Seguidamente se estudian brevemente los fundamentos físicos de las caracterizaciones eléctricas que han sido realizadas: medidas de capacidad frente a tensión de polarización ( $C-V$ ), tensión superficial fotoinducida (SPV, o *surface photovoltage*) y corriente eléctrica frente a tensión de polarización ( $I-V$ ). Por último los resultados obtenidos se recogen en el capítulo siguiente, junto con una discusión que intenta relacionarlos con los de los capítulos 3º, 4º y 5º. Al igual que en la primera parte de la tesis, el objetivo de la investigación es analizar la evolución de las propiedades estudiadas en función de la temperatura de RTA. La motivación que se encuentra detrás de este objetivo es doble: por un lado aprovechar los posibles efectos beneficiosos que se puedan derivar de los tratamientos térmicos, y por otro lado comprobar la resistencia de la estructura a las elevadas temperaturas a las que debe enfrentarse en los distintos pasos de fabricación de un dispositivo que esté basado en ella, como podría ser, por ejemplo, un transistor de efecto de campo en el que el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  actúe como aislante de puerta.

## 6.2. FABRICACIÓN DE ESTRUCTURAS METAL-NITRURO-SILICIO (M-N-S).

Como se ha mencionado al introducir este capítulo, para la realización de las medidas eléctricas es necesario fabricar estructuras metal-nitruro-silicio (M-N-S). Los sustratos que se emplearon con este fin fueron obleas de silicio tipo  $n$  con una resistividad de alrededor de  $10 \Omega\text{cm}$  y una orientación (100). La elección de este tipo de orientación se debe a que su densidad de estados superficiales es inferior a la de la orientación (111) en aproximadamente un factor tres.<sup>1, 2</sup> Sobre estos sustratos se crecieron láminas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  con un espesor entre 30 y 40 nm en similares condiciones de depósito que las estudiadas en los apartados anteriores, es decir con relaciones de flujo de  $R=1, 1.6$  y  $7.5$ . Se intenta con ello poder comparar los resultados de la caracterización eléctrica con los resultados de la estructura de enlaces, composición, defectos y propiedades ópticas. Sin embargo fue necesario calentar el portasustratos a una temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  durante el depósito del aislante para reducir la cantidad de hidrógeno que se fija en la estructura durante el crecimiento, ya que, como se

explicó en el capítulo 1º, los enlaces por puente de hidrógeno en la red del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  son centros potencialmente generadores de defectos. En caso contrario, si se crece la lámina sin calentar el substrato, el contenido de hidrógeno es lo suficientemente elevado como para que los procesos de captura de carga en los defectos produzcan una corriente de pérdidas que impide medir la capacidad casi-estática, y por tanto no se puede calcular la densidad de estados en la intercara por el método de las medidas  $C-V$  que combina las curvas de alta frecuencia y casi-estática.

Tras el depósito las láminas fueron sometidas a procesos de RTA en el mismo rango de temperaturas que las muestras de los estudios de los capítulos anteriores, es decir, entre 300 °C y 1050 °C durante 30 s. A continuación se fabricaron los electrodos mediante evaporación de aluminio. El electrodo superior se evapora a través de una máscara, con el objetivo de formar muchos dispositivos en el mismo trozo de oblea. Después de la evaporación de los contactos fue necesario realizar un recocido de post-metalización a 300 °C durante 20 minutos en un horno convencional con flujo de argón, con la finalidad de lograr un buen contacto entre el metal y el semiconductor o el dieléctrico.

Una modificación en las condiciones experimentales de depósito del aislante, respecto a las utilizadas en los capítulos anteriores para el estudio del  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , es por tanto el calentamiento del portasubstratos. Con este fin se utilizó un *termocoax*, consistente en una resistencia metálica recubierta de una protección aislante y enrollada en el interior del portasubstratos. La medición de la temperatura se realizó mediante una resistencia de platino de coeficiente de temperatura positivo (PTC, o *positive temperature coefficient*), situada también en el interior del portasubstratos. Del valor de esta resistencia se obtiene la temperatura. Con objeto de mejorar la precisión, reduciendo el efecto de la resistencia parásita introducida por los cables que suministran la corriente, se emplea un método de medida de tres hilos. Una pieza de cerámica proporciona aislamiento eléctrico y térmico del portasubstratos respecto a la cámara. Para el control de la temperatura se utilizó un PID (controlador proporcional-integral-derivativo).

El espesor del aislante es otra importante diferencia respecto a las láminas utilizadas en los estudios de los capítulos anteriores. Mientras que para la medidas de las propiedades estructurales del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  era conveniente utilizar láminas de espesores relativamente elevados, típicamente entre 2000 y 3000 Å, para lograr una buena señal (por ejemplo de absorción de la luz), en el caso de las estructuras M-N-S interesa lograr crecer el espesor más delgado posible del aislante. El motivo para ello es doble. En primer lugar porque la aplicación de estas estructuras a la puerta de los transistores de efecto campo requiere una constante reducción

del espesor del aislante<sup>3</sup> a medida que las dimensiones laterales de los transistores se hacen cada vez más pequeñas. De lo contrario la capacidad de la estructura disminuye y por tanto lo mismo hace la transconductancia del transistor. En segundo lugar porque la propia caracterización eléctrica de la intercara se ve dificultada por un espesor elevado del aislante. El nitruro de silicio crece tensionado sobre el sustrato de silicio, habiéndose descrito en la literatura tanto un *estrés* de tipo compresivo como de tensión, según la composición y las condiciones de crecimiento.<sup>4-8</sup> Cuanto mayor es el espesor del SiN<sub>x</sub>:H peores son las consecuencias de este estrés, hasta el punto que a partir de un cierto valor la lámina pierde completamente la adherencia sobre el sustrato y se fragmenta. La experiencia adquirida en el transcurso de esta tesis indica que mientras es posible depositar láminas ricas en nitrógeno ( $R=7.5$ ) de más de 6000 Å, cuando la estequiometría  $x$  disminuye de modo que se hace rica en silicio ( $R=1$ ) el máximo espesor tolerable para que no se produzca la pérdida de adherencia es de 2500 Å.

La tensión o *estrés* con que crece el SiN<sub>x</sub>:H hace que incluso para espesores notablemente inferiores a aquellos que provocan la pérdida total de adherencia, ya sea imposible medir la capacidad casi-estática, debido a la corriente de pérdidas que se produce a través del interior del aislante como consecuencia de la densidad de trampas que el *estrés* genera. En el transcurso de esta tesis ha sido posible medir la característica casi-estática hasta con un espesor de aproximadamente 1000 Å, aunque en estos casos la carga almacenada en el aislante era tan elevada que desplaza la tensión de bandas planas en más de 4 V. Para obtener una baja densidad de estados de captura de carga en la intercara es conveniente que el espesor del nitruro sea inferior a unos 500 Å. Los resultados contenidos en el capítulo siguiente se centrarán en láminas con un espesor de 400 Å (casos  $R=1$  y  $R=1.6$ ) y 300 Å ( $R=7.5$ ), aunque también se incluyen resultados de las series con espesores en torno a 1000 Å.

La limpieza de las obleas utilizadas como sustratos se realizó mediante sucesivas inmersiones en disolventes orgánicos usuales (acetona y metanol), seguidas de un ataque con ácido fluorhídrico diluido en agua desionizada en una proporción 1:10 durante 15 s. El ataque con HF:H<sub>2</sub>O elimina la capa de óxido nativo que se forma sobre la superficie del silicio con la exposición al aire. Va seguido de un lavado en agua desionizada para detener el ataque y dejar que los enlaces rotos de la superficie de la oblea queden terminados por hidrógeno. Este paso se realizó dentro de una cámara de guantes con flujo de nitrógeno situada a la entrada del puerto de carga de la cámara de depósito. Se pretende con ello que inmediatamente después de terminada la limpieza la oblea sea introducida en la cámara de depósito en un atmósfera en

que la presencia del oxígeno sea lo más escasa posible, para evitar así la reoxidación superficial por la exposición al aire.

Tras el depósito del aislante se forman los contactos superior e inferior mediante evaporación térmica de aluminio en vacío. El evaporador es un Edwards 306 donde se logra un vacío de alrededor de  $6 \times 10^{-6}$  Torr mediante una bomba difusora respaldada por una rotatoria. El espesor de aluminio crecido fue de 2000 Å, tanto para el contacto superior como el inferior. Debido a la estructura de la malla a través de la que se evaporan los contactos superiores, la forma de estos contactos es cuadrada, con un área cuyo valor puede variar ligeramente (10–20 %) en torno a un valor medio de  $0.1 \text{ mm}^2$ .

El recocido de postmetalización a 300 °C durante 20 minutos tiene lugar en un pequeño horno convencional, situado en una cámara de guantes con flujo de argón para evitar en lo posible la presencia de oxígeno que, junto con la temperatura, pueda oxidar los contactos recién formados. El control de la temperatura se hace manualmente con un termopar y un transformador variable.

### 6.3. MEDIDAS DE CAPACIDAD FRENTE A POLARIZACIÓN (C-V).

#### 6.3.1. Procedimiento de medida.

Una vez terminados, los dispositivos M-N-S son caracterizados mediante medidas de capacidad en alta frecuencia ( $C_h$ ) y capacidad casiestática ( $C_q$ ) frente a tensión de puerta (C-V). Ambas capacidades se miden de manera simultánea con un sistema Keithley Model 82 y la distribución de trampas de carga en la intercara se obtiene analizando la contribución de éstas a la capacidad de la estructura, y relacionando cada valor de la tensión de polarización con la posición del nivel de Fermi dentro del *gap* del semiconductor en la región de la intercara.<sup>9-11</sup>

Los instrumentos que integran el sistema Keithley Model 82 son un medidor de capacidad de alta frecuencia modelo 590, un medidor de capacidad casi-estática modelo 595, una fuente de tensión externa y un acoplador remoto de entrada. El modelo 595 mide la capacidad casi-estática ( $C_q$ ) y la corriente de pérdidas a través del dieléctrico definida como  $Q/t$ , donde  $Q$  es la variación de carga ocurrida en un tiempo  $t$ , y además proporciona una rampa de potencial escalonado de hasta un máximo de  $\pm 20 \text{ V}$ . El modelo 590 mide la capacidad de alta frecuencia ( $C_h$ ) y la conductancia ( $G$ ) a 100 kHz o 1 MHz, y proporciona la señal de *test* para esta medida. La fuente de tensión externa permite introducir un desplazamiento de la señal DC de hasta  $\pm 100 \text{ V}$ , lo que junto con la fuente de tensión incluida

en el 595 permite extender la disponibilidad de polarización *dc* hasta  $\pm 120$  V. Además controla la frecuencia de operación del acoplador remoto de entrada (100 kHz o 1 MHz). Por último este acoplador es un dispositivo que hace posible la medida simultánea de la capacidad casi-estática y de alta frecuencia con una interacción insignificante entre los instrumentos.

El modelo 595 utiliza el método de carga realimentada para medir la capacidad casi-estática. En este método un terminal de la capacidad ( $C_x$ ) que se quiere medir está conectado a la fuente de tensión, mientras que el otro terminal está conectado a la entrada inversora de un amplificador operacional realimentado en configuración de integrador. Cuando comienza la medición cualquier transferencia de carga desde el condensador  $C_x$  a la entrada del integrador causará un cambio en la salida de éste según la ecuación:

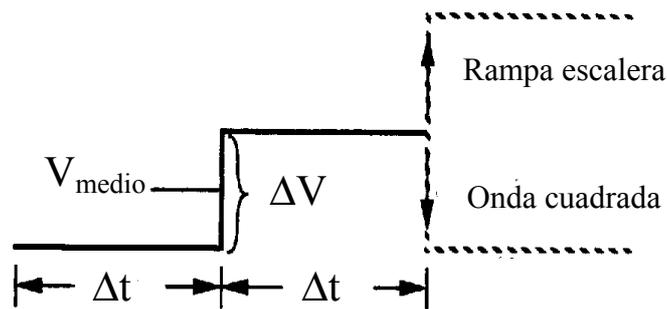
$$\Delta V_{out} = \frac{\Delta Q}{C_f}, \quad (6.3.1.)$$

donde  $C_f$  es la capacidad de la realimentación del integrador. Cuando la fuente de tensión que genera el barrido en rampa escalonada introduce una variación  $\Delta V$  en la entrada, ésta induce una variación de carga en  $C_x$  que es proporcional al incremento de tensión:  $\Delta Q = C_x \Delta V$ . Esta carga se aplica entonces a la entrada del integrador, resultando en una carga en la salida. La carga en el condensador de realimentación se determina midiendo la salida del integrador tanto antes como después del escalón de tensión, y de ahí se obtiene directamente la capacidad desconocida:

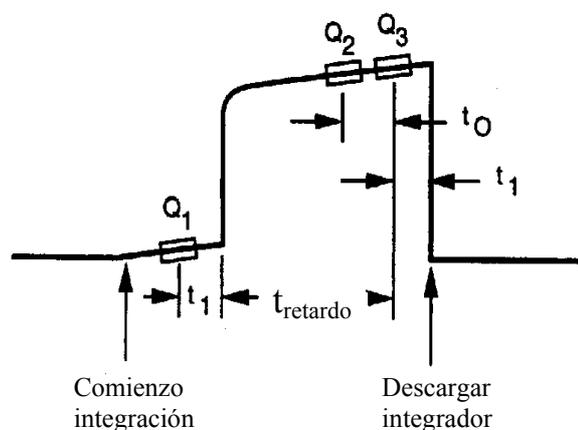
$$C_x = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = C_f \frac{\Delta V_{out}}{\Delta V}. \quad (6.3.2.)$$

La figura 6.3.1 muestra cómo se mide realmente la forma de onda que sigue la carga.  $Q_1$ ,  $Q_2$  y  $Q_3$  representan medidas de carga realizadas en tres momentos específicos.  $Q_1$  es la referencia de línea de base justo antes de que ocurra el escalón de tensión.  $Q_3$  se mide después de un tiempo de retardo especificado ( $t_{retardo}$ ) y es indicativo de la carga final transferida a través de  $C_x$ .  $Q_2$  se mide antes que  $Q_3$ , precediéndola en  $t_0$ , y se usa para determinar la pendiente de la forma de onda de la carga. Esta pendiente representa la cantidad de corriente ( $Q/t$ ) que fluye a través de  $C_x$  durante el tramo final ( $t_0$ ) del tiempo de retardo.  $Q/t$  es la corriente de pérdidas en  $C_x$  o en el sistema. El instrumento dispone de una característica denominada corrección de capacidad que permite compensar el efecto de corrientes de pérdidas substanciales.

El tiempo de retardo óptimo debe fijarse antes de iniciar el barrido de medida. Para ello se polariza el dispositivo en inversión y se observa la capacidad casi-estática y la



A. Forma de onda de la tensión de salida



B. Forma de onda de la medida de la carga

Figura 6.3.1. Formas de onda de la tensión y de la carga para las medidas de capacidad casi-estática. La rampa en escalera se utiliza para hacer un barrido de polarizaciones, mientras que la señal de onda cuadrada se usa cuando se mide con una polarización fija.

corriente de pérdidas en función del tiempo de retardo, hasta que éstas alcanzan un valor estable. Si aumentando el tiempo de retardo no se alcanza la situación de equilibrio, puede que sea necesario activar el mecanismo de corrección de la capacidad por pérdidas, en cuyo caso éste deberá quedar activado también durante la medida. Es muy importante elegir adecuadamente el valor del tiempo de retardo para garantizar que el dispositivo permanece en equilibrio en cada medida.

Otros tres parámetros que hay que determinar antes de iniciar la medida son la mínima capacidad en alta frecuencia ( $C_{\min}$ ), la capacidad del dieléctrico ( $C_{\text{diel}}$ ) y la resistencia serie ( $R_{\text{serie}}$ ). El primero de ellos,  $C_{\min}$ , se determina polarizando el dispositivo en inversión, al igual que con el tiempo de retardo. Los otros dos se determinan en acumulación. La capacidad del dieléctrico es simplemente el máximo del valor de la capacidad de alta frecuencia, mientras

que la resistencia serie es un parámetro corrector que permite al sistema compensar los efectos introducidos por la resistencia de los contactos metálicos o de un sustrato de alta resistividad. En acumulación la impedancia del dispositivo es esencialmente la capacidad del dieléctrico en serie con esta resistencia, por lo que el valor de  $R_{\text{serie}}$  se calcula a partir de la conductancia y la capacidad del modelo paralelo medidos por el 590, convirtiéndolos al modelo serie. La instrumentación del 590 permite escoger entre trabajar en modelo paralelo o modelo serie, pero se optó siempre por la primera posibilidad por ser más conveniente para los cálculos de la contribución de las trampas de la intercara a la impedancia.

Las medidas se realizan en una estación de puntas consistente en dos agujas de metal que se mueven mediante tornillos posicionadores para hacer contacto donde se desee. La muestra se sitúa sobre un portasustratos metálico equipado con succión por vacío mediante una pequeña bomba mecánica, de modo que se realice un buen contacto eléctrico entre el metalizado posterior del dispositivo y el portasustratos. De esta forma una de las dos puntas hace contacto con el silicio a través del portasustratos, mientras que la otra se sitúa directamente sobre el electrodo superior en que se quiera medir. Todo el conjunto se encuentra dentro de una caja metálica opaca a la luz que se cierra para medir después de hacer contacto con las agujas, de modo que durante la medición actúa como una caja de Faraday que aísla el dispositivo de interferencias electromagnéticas del exterior y de la luz. Las estructuras de tipo M-I-S (*metal-insulator-semiconductor*) en general son excelentes detectores de luz, por lo que es importante llevar a cabo las medidas en oscuridad.

### 6.3.2. Circuito equivalente de las estructuras metal-dieléctrico-semiconductor.

La figura 6.3.2 muestra esquemáticamente la contribución de la impedancia de cada elemento de un dispositivo M-I-S en vaciamiento y en acumulación. La capacidad asociada a la carga de acumulación cortocircuita a la admitancia asociada con las trampas de la intercara ( $Y_{it}$ ) por ser mucho mayor que ésta y por tanto se encuentra en serie con la capacidad del dieléctrico. Como su impedancia es prácticamente un cortocircuito, el resultado es el del modelo equivalente de la figura 6.3.2-B. Este modelo es válido tanto en alta como en baja frecuencia. La diferencia experimental que se mida entre  $C_q$  y  $C_h$  en acumulación será por tanto indicativa de la dispersión con la frecuencia de la capacidad del dieléctrico. En vaciamiento por el contrario tendremos la contribución de la capacidad de la zona de vaciamiento ( $C_{\text{vac}}$ ) en paralelo con la admitancia introducida por los estados de captura de carga en la intercara ( $Y_{it}=G_{it}+j\omega C_{it}$ ), como ilustra la figura 6.3.2-A. Cuando el dispositivo evoluciona hacia inversión, la capa de carga de inversión en la intercara apantallará a la

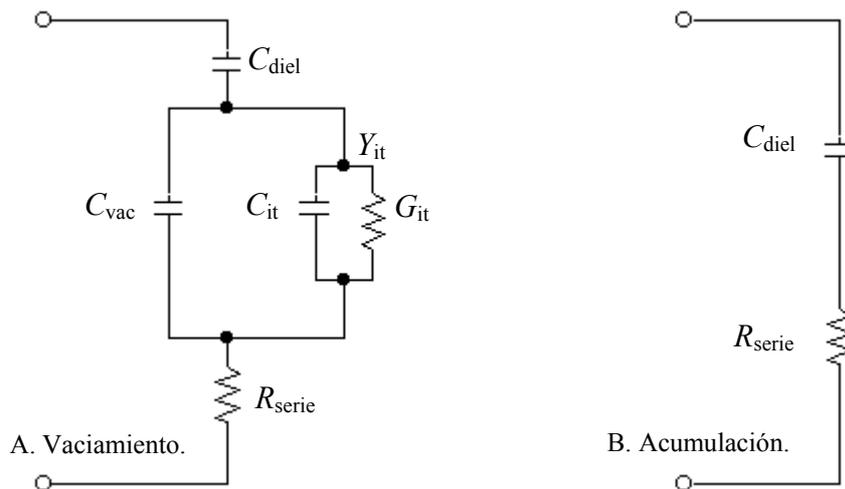


Figura 6.3.2. Circuito equivalente de un dispositivo M-I-S en vaciamiento y acumulación.

capacidad de vaciamiento en la característica casi-estática, cuyo valor volverá a ser  $C_{\text{diel}}$ , mientras que los portadores minoritarios que constituyen esta carga no podrán seguir a la señal de alta frecuencia y por tanto ésta seguirá midiendo la serie de  $C_{\text{diel}}$  con  $C_{\text{vac}}$  (las trampas tampoco pueden responder a la señal de alta frecuencia).

En las medidas de alta frecuencia el sistema mide la admitancia equivalente del modelo paralelo, es decir, capacidad y conductancia. En ellas irá incluido por tanto el efecto de la resistencia serie. Resulta conveniente para el análisis compensar esta admitancia de la influencia de  $R_{\text{serie}}$ , separándola automáticamente durante la medida mediante el cálculo de la capacidad y la conductancia compensadas. Es decir, mientras que lo que se mide directamente es la admitancia equivalente paralelo del circuito de la figura 6.3.2, los valores que se van registrando corresponden a los de los circuitos de la figura 6.3.3.

En la figura 6.3.3 la contribución del semiconductor a la capacidad se ha denotado de

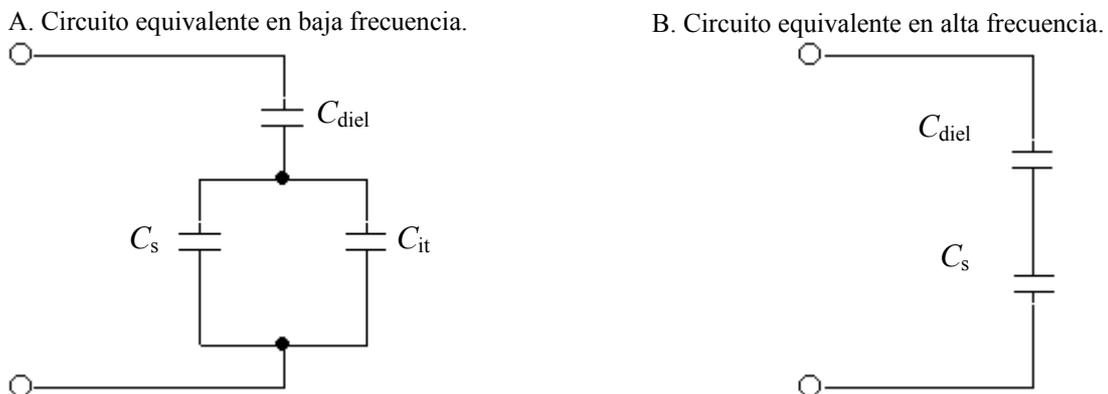


Figura 6.3.3. Circuitos equivalentes en alta y baja frecuencia de una estructura M-I-S. La resistencia serie ha sido eliminada porque los valores de admitancia del modelo paralelo van siendo automáticamente compensados de su influencia.

una manera genérica como  $C_s$ , pudiéndose referir tanto a la capacidad en acumulación como en vaciamiento o inversión. En inversión y en alta frecuencia los portadores minoritarios no podrán seguir a la señal y por tanto  $C_s$  será igual a la máxima capacidad de vaciamiento, mientras que en baja frecuencia la carga de inversión sí puede responder y actúa apantallando la capacidad de vaciamiento. El método de alta y baja frecuencia se basa en medir simultáneamente la capacidad a una frecuencia lo suficientemente alta como para que los estados de captura de carga de la intercara no puedan responder, y a otra lo suficientemente baja como para que se encuentren siempre en equilibrio. En ambos casos desaparece por tanto el término de pérdidas asociadas a las trampas, que se representó en la figura 6.3.2 como  $G_{it}$  y que en consecuencia se ha suprimido en la figura 6.3.3. En contraposición, el método de la conductancia, que es la principal alternativa al método de alta y baja frecuencia, se basa en medir la componente de pérdidas asociada al mecanismo de carga y descarga de los estados de la intercara en función de la polarización y de la frecuencia, en un rango de frecuencias en que aquellos respondan a la señal.<sup>12</sup>

### 6.3.3. El método de alta y baja frecuencia.

En la realización práctica del método de alta y baja frecuencia resulta más conveniente medir la capacidad casi-estática, de la forma como se ha descrito en el apartado 6.3.1, que medir una capacidad en baja frecuencia. Esta diferencia no afecta a los resultados. Respecto a la capacidad en alta frecuencia, suele medirse a 1 MHz, porque para frecuencias mayores aparecen importantes dificultades experimentales, principalmente las relacionadas con la corrección de la resistencia serie y de la inductancia de los cables. Sin embargo 1 MHz no es una frecuencia lo suficientemente alta como para garantizar que los estados de las trampas no vayan a responder en absoluto. De hecho cierto grado de respuesta ocurre, causando la desviación de la capacidad de alta frecuencia  $C_h$  de su valor ideal y un factor de error en la determinación de la densidad de estados de la intercara  $D_{it}$ .

Una vez medida la capacidad casi-estática y de alta frecuencia en función de la polarización desde acumulación hasta inversión, ya sólo es necesario usar los circuitos equivalentes de la figura 6.3.3 para extraer la contribución de la capacidad de las cargas de la intercara y a partir de ella la densidad de estados. Del circuito en baja frecuencia tenemos que:

$$C_{it} = \left[ \frac{1}{C_q} - \frac{1}{C_{diel}} \right]^{-1} - C_s. \quad (6.3.3.)$$

La capacidad del semiconductor  $C_s$  se puede obtener de la medida en alta frecuencia:

$$C_s = \left( \frac{1}{C_h} - \frac{1}{C_{diel}} \right)^{-1}, \quad (6.3.4.)$$

de modo que finalmente nos queda:

$$C_{it} = \left( \frac{1}{C_q} - \frac{1}{C_{diel}} \right)^{-1} - \left( \frac{1}{C_h} - \frac{1}{C_{diel}} \right)^{-1}. \quad (6.3.5.)$$

Nótese que este procedimiento tiene un importante punto débil, y es que se está utilizando una capacidad de alta frecuencia, que ignora completamente la contribución de la capacidad de inversión, para determinar la capacidad del semiconductor. Esto significa que los resultados que se obtengan correspondientes a las medidas realizadas en la región de débil a fuerte inversión vendrán afectados por el error que supone el haber incluido la capacidad de inversión dentro de la capacidad debida a las trampas.

El siguiente paso es por tanto establecer la relación entre la capacidad debida a las trampas de la intercara, a frecuencias suficientemente bajas de forma que se encuentren en situación de equilibrio en cada instante de tiempo, y la densidad de niveles de trampas en la intercara, representada por  $D_{it}(\zeta_s)$ , que es la probabilidad por unidad de área de que un nivel tenga una energía (en eV) entre  $\zeta_s$  y  $\zeta_s+d\zeta_s$  (respecto al nivel de Fermi intrínseco en la intercara). Para ello se usa la densidad de carga atrapada en la intercara ( $Q_{it}$ ), cuya expresión en función de la curvatura de las bandas viene dada a través de una integral a todo el *gap* del producto de  $D_{it}$  por la función de Fermi, como se describe en el texto de Nicollian y Brews (referencia 9, ecuación 8.8). Siguiendo el procedimiento descrito en esta referencia se llega finalmente a que:

$$C_{it}(\psi_s) \approx q(D_{it}^a(\varphi_s) + D_{it}^d(\varphi_s)) = qD_{it}(\varphi_s), \quad (6.3.6.)$$

donde  $\psi_s$  es la curvatura de bandas en el semiconductor y  $\varphi_s$  es la posición del nivel de Fermi en la intercara respecto al nivel de Fermi intrínseco. Los superíndices *a* y *d* denotan estados aceptores y donores respectivamente. La única aproximación involucrada en este procedimiento es suponer que  $D_{it}$  es prácticamente constante en el rango  $\Delta\zeta_s=KT/q$  en torno a  $\zeta_s=\varphi_s\equiv\varphi_B+\psi_s$ , donde  $\varphi_B$  es la posición del nivel de Fermi en el interior del material. La justificación de esta aproximación es que  $\Delta\zeta_s$  es la anchura del pico que forma el producto  $f_0(1-f_0)$  de las funciones de Fermi de los estados donores y aceptores.

$D_{it}(\varphi_s)$  es por tanto la densidad total de niveles de trampas en la intercara en una posición dentro del *gap* situada a una distancia  $\varphi_s$  desde el nivel intrínseco en la superficie del silicio. Usando 6.3.6 podemos relacionar la capacidad medida  $C_{it}(\psi_s)$  con la densidad de

trampas  $D_{it}(\varphi_s)$  en una posición del *gap* situada frente al nivel de Fermi. Finalmente, conociendo la curvatura de bandas ( $\psi_s$ ) y el nivel de dopado del interior del material ( $\varphi_B$ ) se podrá calcular  $\varphi_s = \varphi_B + \psi_s$  de modo que  $D_{it}$  pueda ser situado correctamente dentro del *gap* (véase la sección 3.3 de la referencia 9).

Además de  $D_{it}$  hay otros parámetros de interés que se obtienen de las medidas de capacidad. Entre ellos nos limitaremos a aquellos que tienen importancia para los resultados que se dan en el siguiente capítulo, y que son la tensión de bandas planas ( $V_{FB}$ ), la tensión umbral ( $V_{TH}$ ) y la carga efectiva en el aislante ( $Q_{ef}$ ). La determinación de  $V_{FB}$  se hace según el método de la capacidad de bandas planas, en el cual la longitud de Debye extrínseca ( $\lambda_e$ ) se utiliza para calcular el valor de la capacidad de bandas planas del silicio  $C_{FBS} = \epsilon_s / \lambda_e$ , siendo  $\epsilon_s$  la constante dieléctrica del silicio. A partir de  $C_{FBS}$  se obtiene la correspondiente capacidad total de bandas planas en alta frecuencia como la serie de  $C_{FBS}$  y  $C_{diel}$ , es decir,  $C_{FB} = C_{FBS} C_{diel} / (C_{FBS} + C_{diel})$ . Una vez que se conoce  $C_{FB}$ , el correspondiente valor de  $V_{FB}$  se interpola entre los dos valores más próximos de la tensión de puerta. Este método es el más ampliamente utilizado debido a su simplicidad. Sin embargo es erróneo siempre que las trampas de la intercara no puedan ser ignoradas y cuando el dopado no sea uniforme en toda la región de vaciamiento hasta la intercara. Los estados de la intercara no pueden ser ignorados en la situación de bandas planas porque responden a la frecuencia de 1 MHz. Por tanto  $C_{it}(\psi_s=0)$  debe sumarse a  $C_{FBS}$  para calcular  $C_{FB}$ . Esta corrección resultaría en un desplazamiento en tensión del punto de bandas planas, pero para poder hacerla sería necesario conocer la densidad de niveles de trampas y la probabilidad de captura en torno al punto de bandas planas, que sin embargo no es conocido a priori. Por eso sería necesario asumir que estas cantidades varían lentamente con la energía dentro del *gap*, suposición que no es válida por lo general. De modo que hemos ignorado esta corrección y aceptamos que la validez del método es satisfactoria hasta valores de  $D_{it}$  que no sean demasiado grandes (no por encima de  $10^{12}$ – $10^{13}$  eV<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>). El cálculo de la longitud extrínseca de Debye exige conocer el dopado del sustrato, pues viene dada por:<sup>9</sup>

$$\lambda_e \equiv \left( \frac{\epsilon_s K T}{q^2 N_x} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6.3.7.)$$

donde  $N_x$  es  $N_D$  o  $N_A$  según que el sustrato sea tipo *n* o tipo *p* respectivamente. El perfil de dopado en el semiconductor suele ser no uniforme en los casos habituales en que ha habido una implantación o una oxidación térmica, pero en el caso presente en que el dieléctrico ha

sido depositado por un proceso de plasma a baja temperatura no parece que el efecto del perfil de dopado vaya a ser importante como fuente de error.

La tensión umbral es el punto de la curva  $C-V$  en el que el potencial superficial  $\psi_s$  iguala al doble del potencial en el interior del semiconductor,  $\phi_B$ . Este punto corresponde con el límite de fuerte inversión, y para un transistor MOSFET de refuerzo es el valor de la tensión de puerta en el que el dispositivo empieza a conducir. Su valor viene dado por la ecuación:

$$V_{TH} = V_{FB} \pm \left( 2|\phi_B| + \sqrt{4q\epsilon_s N_x |\phi_B|} \right), \quad (6.3.8.)$$

donde el signo positivo corresponde a un substrato tipo  $p$  y el signo negativo a un substrato tipo  $n$ .

Respecto a la carga efectiva  $Q_{ef}$  en el aislante, ésta representa la suma de la carga fija  $Q_f$ , la carga debida a iones móviles  $Q_m$  y la carga atrapada  $Q_t$ . Una diferencia entre  $Q_{ef}$  y la carga atrapada en la intercara  $Q_{it}$  es que  $Q_{it}$  varía con la tensión de puerta mientras que  $Q_{ef}$  no. La determinación de la carga en el aislante a partir de la medida  $C-V$  no distingue las tres componentes de  $Q_{ef}$ . La contribución de cada una de estas componentes puede separarse sólo con la ayuda de ciclos de temperatura. A partir de la tensión de bandas planas puede obtenerse la carga efectiva en el aislante. Para ello hay que restar a  $V_{FB}$  la contribución que la diferencia de funciones de trabajo entre el metal y el semiconductor ( $W_{ms}$ ) tiene a la tensión de puerta.  $V_{FB}-W_{ms}$  es la porción de la tensión de bandas planas debida sólo a la carga en el aislante, mientras que  $W_{ms}$  es la debida al trabajo realizado en contra de fuerzas químicas al mover un electrón desde el silicio hasta el electrodo de puerta. A partir de  $V_{FB}-W_{ms}$  podemos obtener  $Q_{ef}$  directamente sólo si se hace la suposición de que la carga está situada en una hoja de espesor infinitesimal en la intercara entre el semiconductor y el aislante. De lo contrario sería necesario conocer la distribución de esta carga, puesto que la relación entre ella y  $V_{FB}-W_{ms}$  proviene de la integración de la ecuación de Poisson en el aislante. Tal suposición sólo es estrictamente cierta en el caso de los óxidos crecidos térmicamente. En los demás casos  $Q_{ef}$  deberá usarse como una medida relativa, no absoluta, de la carga. La relación es la siguiente:

$$V_{FB} - W_{ms} = -\frac{x_0 Q_{ef}}{\epsilon_d} = -\frac{Q_{ef}}{C_{diel}}, \quad (6.3.9.)$$

donde  $x_0$  es el espesor del dieléctrico y  $\epsilon_d$  su permitividad.

La figura 6.3.4a muestra un ejemplo de características  $C-V$  de una muestra de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  depositada con  $R=1.6$  y 40 nm de espesor. La medida corresponde a un barrido de acumulación hacia inversión, seguido de otro desde inversión hacia acumulación (de este

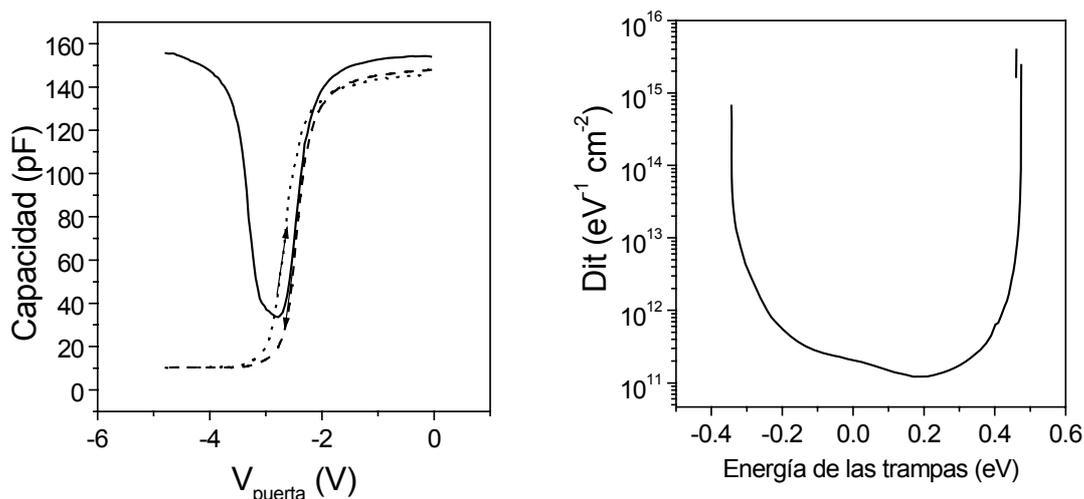


Figura 6.3.4. (a) Capacidad casi-estática (trazo continuo) y de alta frecuencia (línea de trazos en el barrido de acumulación hacia inversión, y línea de puntos en el barrido inverso). (b) Densidad de estados en la intercara del semiconductor con el aislante en función de la energía medida respecto al punto medio del *gap* del silicio.

último sólo se ha representado la curva de alta frecuencia). En la figura 6.3.4b se incluye el espectro de densidad de estados en la intercara obtenido según el método explicado en esta sección. Esta distribución de estados tiene un mínimo de  $1.22 \times 10^{11} eV^{-1} cm^{-2}$  en una posición dentro del *gap* de 0.17 eV respecto al centro de éste. La capacidad en alta frecuencia muestra el efecto de histéresis o desplazamiento entre la característica de acumulación a inversión y la de inversión a acumulación. El sentido de esta histéresis es, como indican las flechas, el de las agujas del reloj. Esto significa que es debida a los procesos de carga y descarga de trampas lentas en la región próxima a la intercara. Estas trampas capturan huecos o liberan electrones en el barrido de acumulación hacia inversión, y viceversa, liberan huecos y capturan electrones en el barrido de inversión hacia acumulación.<sup>13</sup> Si la histéresis hubiera sido debida a iones móviles el sentido habría sido el inverso.<sup>13</sup> La ausencia de iones móviles es un buen indicativo de la calidad del dieléctrico, en concreto de un buen vacío durante el proceso de depósito.

## 6.4. MEDIDAS DE TENSIÓN SUPERFICIAL FOTOINDUCIDA (SPV).

### 6.4.1. Fundamento del método.

Cuando la luz ilumina la superficie de un semiconductor se generan pares electrón-hueco. En general hay una redistribución de electrones y huecos en la región del semiconductor próxima a la superficie, lo que resulta en una disminución de la curvatura de las bandas. Esta disminución de la curvatura de bandas se denomina tensión superficial fotoinducida. Un incremento de la intensidad de la luz aumenta el fotovoltaje superficial. Bajo

condiciones de muy fuerte iluminación las bandas se aplanan completamente y la tensión superficial fotoinducida se satura. El valor del fotovoltaje de saturación es por tanto igual y opuesto a la curvatura total de las bandas (es decir, al potencial en la superficie). La medida de este efecto para distintos valores de la tensión de puerta conduce a una relación  $dc$  entre el potencial superficial y la polarización, a partir de la cual se obtiene la información sobre la densidad de estados superficiales. Esta técnica ha sido utilizada por diversos autores con una gran variedad de propósitos, entre ellos para investigar la distribución de estados energéticos en la superficie del silicio después de diversos tratamientos químicos,<sup>14</sup> en las intercaras vidrio/Si,<sup>15</sup> y óxido/Si,<sup>16</sup> en la unión de metal con semiconductores compuestos III-V,<sup>17</sup> y para medir la velocidad de recombinación superficial de un semiconductor.<sup>18</sup>

Las medidas que se presentan en el siguiente capítulo fueron realizadas con un sistema inicialmente desarrollado en el Instituto Central de Electrónica Física de la Academia de Ciencias de la RDA y posteriormente mejorado en el Instituto Hahn-Meitner de Berlín. Las medidas se realizaron durante una estancia en este instituto bajo la dirección del Prof. W. Füssel y el Dr. Kliefoth y con la valiosa ayuda de Frau Steudel. En la figura 6.4.1 se indican algunas partes esenciales del portasubstratos usado en los experimentos. La muestra se coloca sobre una placa metálica. Con objeto de evitar fotovoltajes no deseados entre el Si y el metal se ha efectuado un rebaje en esta placa y se ha rellenado con un aislante, que se indica en la figura con el trazo cruzado. Para efectuar un contacto de baja impedancia y amplio ancho de banda, se aplica vacío entre el Si y su soporte, lo que obliga a las dos puntas de contacto, representadas por flechas en la figura, a hacer presión sobre la oblea. Una lámina de mica de 40  $\mu\text{m}$  de espesor se sitúa entre la muestra y el electrodo de puerta. Éste último consiste en una capa de óxido de estaño (TCO, o *transparent conducting oxide*) depositado sobre un tronco de cono hecho de vidrio. Éste recubrimiento ópticamente transparente es equivalente, desde un punto de vista eléctrico, a un metal.

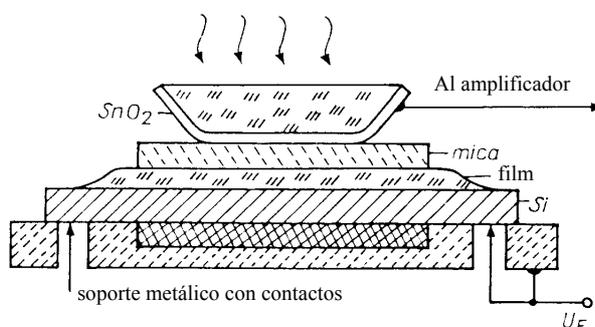


Figura 6.4.1. Portasubstratos para medidas de SPV. La lámina de mica y el electrodo de  $\text{SnO}_2$  se retiran para cambiar la muestra, representada en este caso por un sustrato de silicio sobre el que se ha depositado una lámina.

Aunque los métodos basados en medidas  $C-V$  se usan de manera generalizada para explorar las propiedades eléctricas de las intercaras semiconductor-aislante, el método del fotovoltaje presenta algunas ventajas que lo pueden hacer especialmente interesante para ciertas aplicaciones. Algunas de estas ventajas son las siguientes: (i) no es necesario realizar metalizaciones, por lo que se puede utilizar para llevar a cabo el seguimiento de un dispositivo en las distintas etapas de fabricación; (ii) se pueden tolerar capas de dieléctrico ligeramente no ideales (con poros, rugosidad superficial, etc); (iii) es posible investigar estructuras con capas de aislante relativamente gruesas, por ejemplo de 10  $\mu\text{m}$  de espesor. Estructuras M-I-S con aislantes de este espesor se utilizan en algunas aplicaciones, como la pasivación con vidrio de dispositivos de alto voltaje, y son difíciles de caracterizar por medidas  $C-V$ .

#### 6.4.2. Procedimiento de medida.

La realización de las medidas tiene lugar de la siguiente manera. Un pulso de luz láser incide sobre la muestra atravesando el contacto de TCO, la lámina de mica y la capa de  $\text{SiN}_x\text{:H}$ . La generación de portadores que tiene lugar en la superficie del Si aplanan las bandas y como consecuencia se produce un transitorio de tensión fotoinducida que decae según el tiempo de recombinación de los portadores generados (menor en acumulación que en inversión). Este transitorio se registra con un osciloscopio digital en configuración de un solo disparo y que automáticamente determina el valor del máximo de la señal. El valor de este máximo se almacena en función de la tensión de polarización. Debido a que el espesor del espaciador de mica es de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , la capacidad entre el silicio y el electrodo de puerta ( $\text{SnO}_2$ ) es como mucho de solo unos 150 pF por  $\text{cm}^2$ . Esto significa que es necesario usar voltajes  $U_f$  relativamente elevados para obtener una modulación útil del potencial superficial. En el presente estudio tensiones de hasta  $\pm 1200$  V fueron necesarias.

La figura 6.4.2 muestra algunos ejemplos de transitorios de fotovoltaje,  $U_{\text{ph}}$ . El signo del voltaje inducido depende de que el dispositivo esté en acumulación o en vaciamiento o inversión. Para ilustrarlo se ha dibujado en la figura 6.4.3 un esquema del montaje con la fuente de polarización y el electrómetro u osciloscopio digital que mide el voltaje. En la correspondiente estructura de bandas se observa cómo un aplanamiento de la curvatura conduce a una tensión negativa (medida en la puerta respecto al sustrato) cuando el dispositivo está en acumulación y a una tensión positiva cuando está en vaciamiento o inversión. La duración del transitorio depende también del estado de polarización, pues el

tiempo de recombinación de los portadores minoritarios (inversión) es mucho mayor que el de los mayoritarios (acumulación).

El principal objetivo del experimento es por tanto establecer una relación *dc* entre el potencial superficial y la tensión de puerta. La medida del fotovoltaje superficial de saturación sirve sólo para determinar el potencial superficial de equilibrio para cada tensión de puerta dada. Consideremos un pequeño cambio  $dV_g$  de la tensión de puerta, tras el cual al sistema se le da un tiempo suficiente para restablecer el equilibrio antes de llevar a cabo la medida. Las siguientes ecuaciones relacionan las variaciones de carga y potencial que tienen lugar:

$$dV_g = dV_0 + d\phi_s \quad (6.4.1.a)$$

$$dQ_g + dQ_{sc} + dQ_{ss} = 0, \quad (6.4.1.b)$$

donde  $V_0$  representa la caída de tensión en el conjunto de los dos aislantes (mica más la lámina de  $\text{SiN}_x\text{:H}$ ),  $Q_g$  es la carga en el electrodo,  $Q_{sc}$  en la zona de carga espacial o zona de vaciamiento del semiconductor y  $Q_{ss}$  en las trampas de la intercara (nótese que en la ecuación de la variación de la carga no se ha incluido la carga fija en el dieléctrico porque ésta no cambia con la polarización).

Por otro lado, la capacidad del conjunto de los dos aislantes viene dada por:

$$C_o = \frac{dQ_g}{dV_0}, \quad (6.4.2.)$$

y la densidad de estados superficiales del semiconductor para un valor dado del potencial

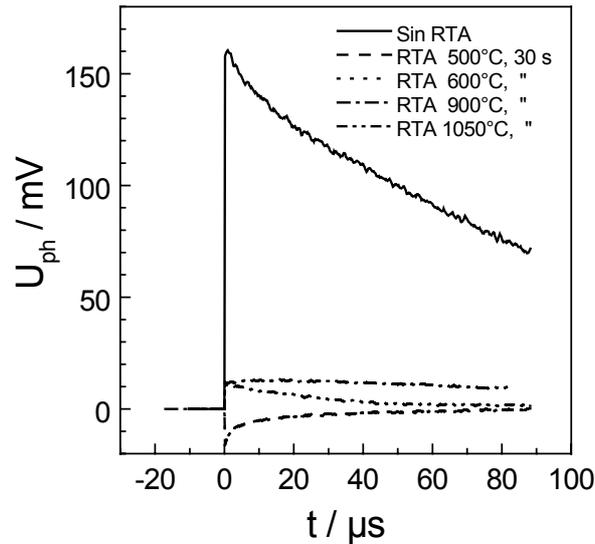


Figura 6.4.2. Transitorios de tensión fotoinducida para una muestra de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  depositada con  $R=1.6$  y con tratamientos de RTA a diversas temperaturas. Estas medidas se han realizado en ausencia de polarización.

superficial se define como:

$$N_{ss}(\phi_s) = -\frac{1}{q} \frac{dQ_{ss}}{d\phi_s}, \quad (6.4.3.)$$

de donde, usando 6.4.1 se sigue inmediatamente lo siguiente:

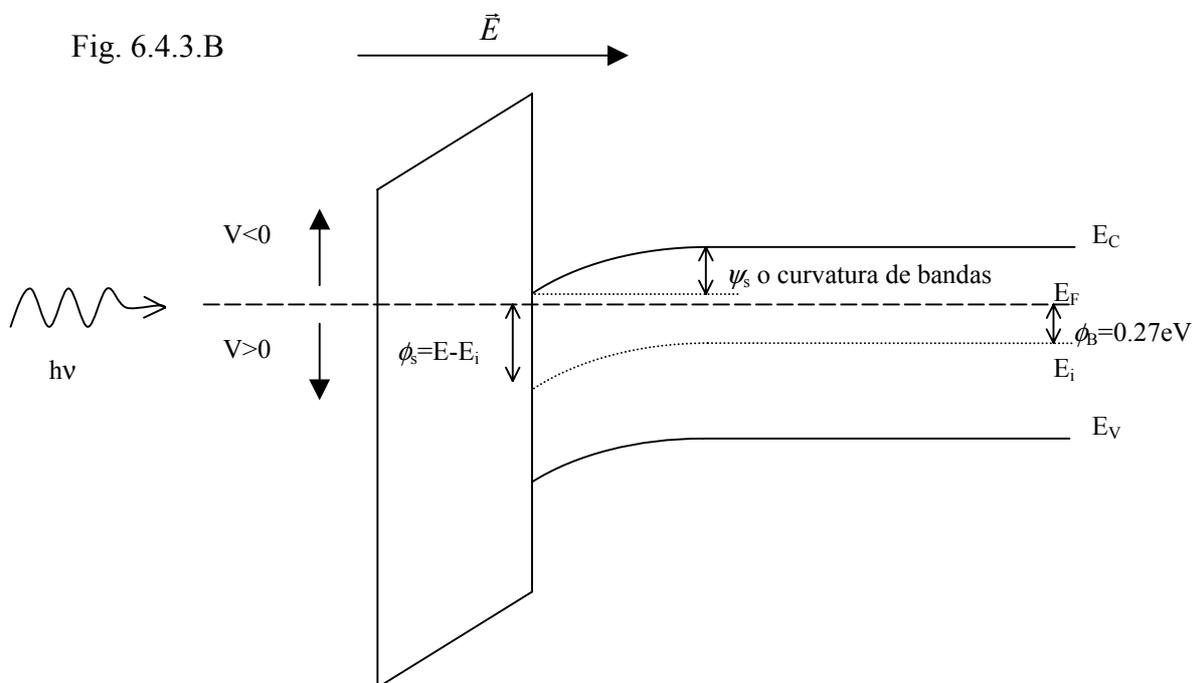
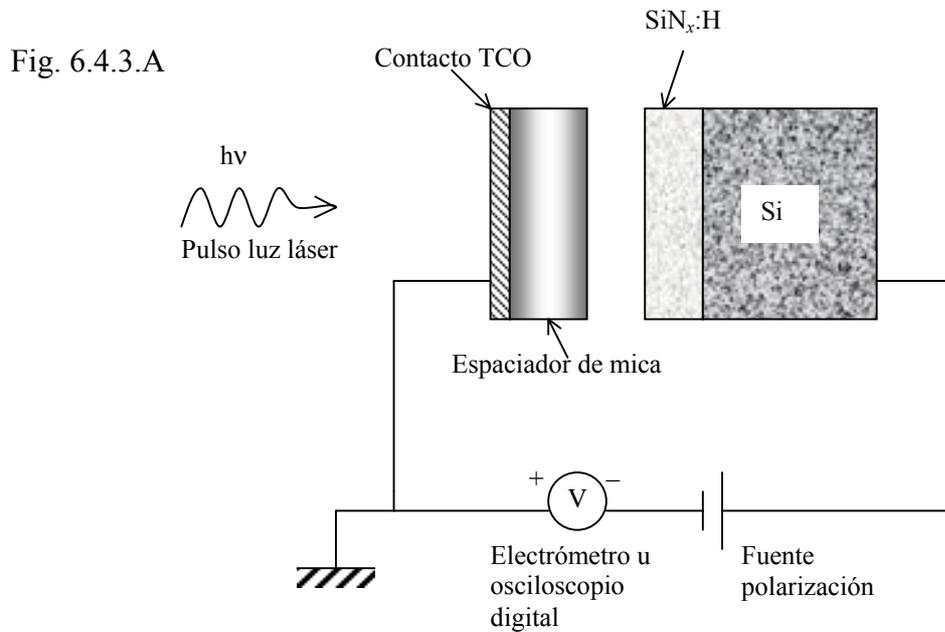


Figura 6.4.3. (A) Esquema del montaje de medida con la fuente de polarización y el electrómetro u osciloscopio digital que capta el transitorio de señal. (B) Correspondiente diagrama de bandas mostrando el criterio de signo de las variaciones de potencial en la puerta. En este caso (semiconductor tipo  $n$  en acumulación) un aplanamiento de las bandas supone la aparición de una tensión negativa en la puerta. El valor de  $\phi_B$  corresponde con el dopado de las obleas utilizadas.

$$qN_{ss} = \frac{dQ_g}{d\phi_s} + \frac{dQ_{sc}}{d\phi_s} = \frac{dQ_g}{dV_0} \frac{dV_0}{d\phi_s} + \frac{dQ_{sc}}{d\phi_s} = C_0 \left( \frac{dV_g}{d\phi_s} - 1 \right) + \frac{dQ_{sc}}{d\phi_s}. \quad (6.4.4.)$$

La ecuación (6.4.4.) proporciona la densidad de estados superficiales  $N_{ss}$  para un valor de potencial superficial dado. Variando la tensión de puerta se barre el rango de potenciales superficiales dentro del gap. El término  $dQ_{sc}/d\phi_s$  es la capacidad de la zona de carga espacial del semiconductor, que se puede calcular para cada valor dado de  $\phi_s$  si el dopado es conocido. La capacidad  $C_0$  es la serie de la capacidad del espaciador de mica y el dieléctrico. El parámetro experimental que hay que determinar es por tanto  $dV_g/d\phi_s$ . Para ello disponemos de la relación medida entre tensión de puerta y fotovoltaje de saturación. Muchos autores emplean la suposición, comúnmente realizada pero rara vez comprobada, de que la iluminación aplanan completamente las bandas y por tanto asumen que el potencial superficial es igual al fotovoltaje de saturación. El programa de cálculo desarrollado en el Instituto Hahn-Meitner para controlar las medidas no realiza esta suposición, sino que emplea una corrección que se lleva a cabo conjuntamente con la de otro efecto denominado potencial Dember. La tensión Dember surge en el interior del semiconductor debido a la diferencia entre las movilidades de electrones y huecos, y al campo eléctrico que se establece para compensar la diferencia. El potencial Dember siempre aparece en la puerta como una tensión positiva, dado que actúa para frenar la difusión de los electrones, más móviles que los huecos, hacia el interior. Puesto que el potencial Dember no se satura a altos niveles de inyección, la existencia de saturación en el fotovoltaje medido suele ser una buena indicación de que el potencial Dember es despreciable, pero en caso contrario debe tomarse en cuenta en el cálculo y restarse del fotovoltaje para obtener la tensión superficial. La expresión completa que relaciona la curvatura de bandas y el fotovoltaje teniendo en cuenta ambas correcciones puede consultarse en la referencia 14.

## 6.5. MEDIDAS DE INTENSIDAD DE CORRIENTE EN ACUMULACIÓN (I-V).

### 6.5.1. Modelos de conducción dc en aislantes.

Para determinar la resistividad ( $\rho$ ) y el campo de ruptura ( $E_b$ ) del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  hicimos medidas de intensidad de corriente frente a polarización en acumulación. En general hay tres posibles mecanismos de conducción en el nitruro de silicio: óhmico, Poole-Frenkel y Fowler-Nordheim. La conducción óhmica domina para valores bajos del campo eléctrico, cuando los portadores responsables de la conducción son liberados de las trampas por excitación térmica. La emisión Poole-Frenkel se observa frecuentemente para campos eléctricos algo más

elevados. Los portadores que participan en el mecanismo de Poole-Frenkel se deben predominantemente a excitación de trampas asistida por campo. La conducción por efecto túnel o de Fowler-Nordheim domina en aquellos casos en que la densidad de trampas es muy baja y por tanto la corriente de conducción depende principalmente del túnel de portadores a través de la barrera triangular en el dieléctrico.

Para campos eléctricos bajos el número de portadores está determinado por la temperatura. Estos portadores térmicamente excitados saltan de un estado localizado aislado a otro siguiendo el campo eléctrico aplicado (conducción *hopping*), lo que resulta en una característica  $I-V$  óhmica dada por:<sup>19, 20</sup>

$$J_{OH} = K_{OH} E e^{\frac{-\phi_{OH}}{k_B T}}, \quad (6.5.1)$$

donde  $J_{OH}$  es la densidad de corriente,  $K_{OH}$  es un parámetro pre-exponencial,  $E$  es el campo eléctrico,  $k_B$  la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura absoluta y  $\phi_{OH}$  la energía térmica de activación. La figura 6.5.1 ilustra esquemáticamente este mecanismo de conducción.

Para campos eléctricos moderadamente intensos, la conducción en cristales imperfectos o sólidos amorfos se manifiesta a menudo en forma del efecto Poole-Frenkel. Esta corriente es resultado de la excitación térmica de electrones de las trampas reforzada por el campo eléctrico. El campo reduce la altura de la barrera en un lado de la trampa, como se muestra en la figura 6.5.2, aumentando la probabilidad de escape del electrón. El efecto Poole-Frenkel se basa en la premisa de que una trampa está cargada positivamente cuando está vacía y neutra cuando está ocupada.<sup>19</sup> La interacción entre una trampa cargada positivamente y el electrón da lugar a una barrera *coulombiana*. Si todas las trampas tienen el mismo potencial de ionización  $\phi_{PF}$ , entonces la densidad de corriente debida al efecto Poole-Frenkel viene descrita por:<sup>20, 21</sup>

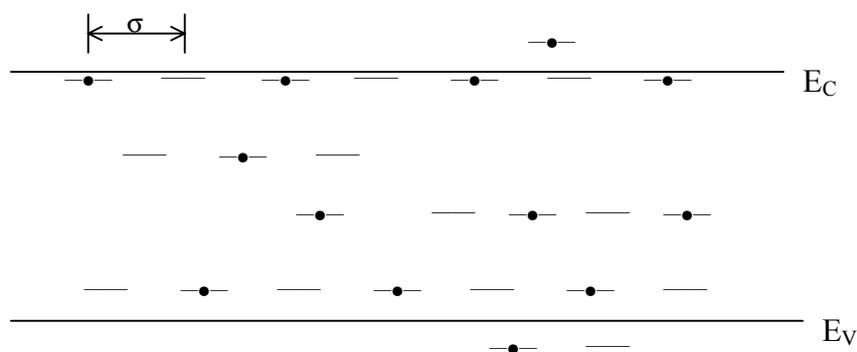


Figura 6.5.1. Estados de energía de las trampas en la banda de conducción, banda de valencia y dentro del margen de energía prohibido. Los trazos horizontales representan centros de trampas, y los círculos electrones ocupando estos centros. El parámetro  $\sigma$  es la distancia de *hopping*.

$$J_{PF} = K_{PF} E e^{\frac{\phi_{PF} - \sqrt{bE}}{k_B T}}, \quad (6.5.2.)$$

donde  $b=q/\pi\epsilon$ , y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del nitruro de silicio. Por tanto, una representación gráfica de  $\ln(J/E)$  frente a  $E^{1/2}$  deberá ser una línea recta de pendiente  $\sqrt{b}/k_B T$  en el margen de corrientes en que se verifique este mecanismo de conducción. En este tipo de representación la conducción óhmica aparecería como una recta de pendiente cero.

El efecto túnel o conducción de Fowler-Nordheim es otro mecanismo que está involucrado en el paso de corriente a través del nitruro de silicio de alta calidad para valores elevados del campo eléctrico. La densidad de corriente  $J_{FN}$  que resulta del túnel por el proceso de Fowler-Nordheim viene dada por la siguiente expresión:<sup>20, 22</sup>

$$J_{FN} = K_{FN} E^2 e^{-\frac{E_{FN}}{E}}. \quad (6.5.3.)$$

Obsérvese la ausencia de activación térmica en esta ecuación, es decir, la ausencia del factor  $k_B T$ . El parámetro exponencial  $E_{FN}$  y el pre-exponencial  $K_{FN}$  dependen de la masa del electrón libre, la masa efectiva del electrón y la barrera dieléctrica del nitruro.<sup>20</sup> Para tratar de poner de manifiesto si existe este proceso en nuestras medidas, se representaron los datos en forma de  $\ln(J/E^2)$  frente a  $E^{-1}$ . En esta representación la conducción por túnel a través del dieléctrico se manifiesta como una línea recta. La aparición de efecto túnel depende tanto del campo eléctrico como del espesor del dieléctrico. Si éste último es suficientemente delgado ( $t < 60 \text{ \AA}$ ) el proceso de túnel puede tener lugar incluso para campos eléctricos relativamente bajos. Por

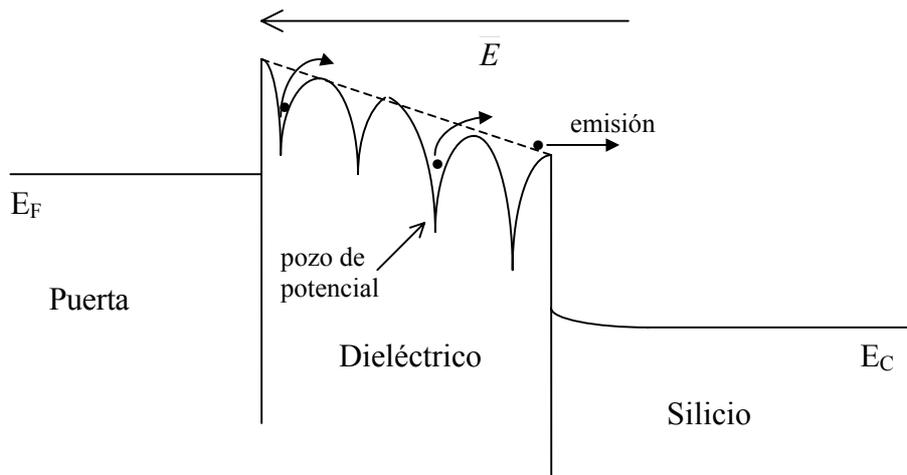


Figura 6.5.2. Diagrama esquemático de la conducción Poole-Frenkel con electrones por emisión termo-iónica. El campo eléctrico disminuye la barrera de potencial de las trampas en donde están atrapados los electrones, facilitando su emisión desde el pozo de potencial. Al igual que la conducción por *hopping*, este proceso también está activado térmicamente.

el contrario, para mayores espesores el efecto túnel no se produce hasta que el campo eléctrico alcanza un valor por encima de un cierto límite, y puede ocurrir que tenga lugar la ruptura del dieléctrico antes de alcanzarlo. Como se puede ver en la figura 6.5.3 el campo eléctrico a través de la lámina provoca una curvatura de las bandas que hace que la barrera de potencial que el dieléctrico representa para los electrones y huecos del semiconductor adquiera una forma triangular, y en consecuencia se reduce su anchura efectiva.

### 6.5.2. Procedimiento de medida.

El siguiente capítulo contiene los resultados de un conjunto de medidas  $I$ - $V$  realizadas en tres de las series que fueron caracterizadas mediante  $C$ - $V$ . Las estructuras M-N-S se polarizaron en acumulación mediante el mismo sistema experimental que para la caracterización  $C$ - $V$ . El medidor 595 se utiliza en modo de medición de corriente en vez de capacidad casi-estática y su fuente de tensión interna se aprovecha para realizar el barrido de polarización. El software de control no permite hacer uso de la fuente de tensión externa del modelo 82 para polarizar el dispositivo, por lo que el rango de tensiones está limitado a los  $\pm 20$  V que puede suministrar la fuente interna del medidor 595. Teniendo en cuenta que el espesor de las muestras que fueron medidas está entre 30 y 40 nm, esto significa que el campo aplicado está limitado a un máximo de aproximadamente 7 MV/cm. En la mayoría de los casos, la ruptura del dieléctrico se alcanza antes de este valor, por lo que no ha constituido una

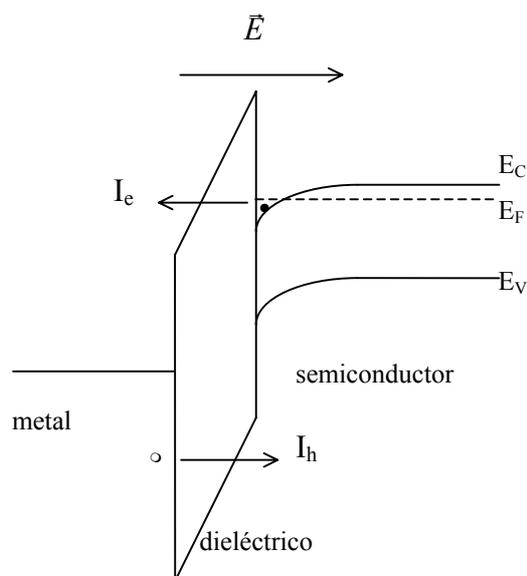


Figura 6.5.3. Diagrama de bandas para la estructura metal-nitruro-silicio polarizada en acumulación y mostrando la corriente túnel de electrones ( $I_e$ ) y huecos ( $I_h$ ) a través del dieléctrico aprovechando la reducción de la anchura de la barrera de energía prohibida.

sería limitación a la caracterización. La rampa de tensión se realizó con escalones de 100 mV y un tiempo de espera de 1 s para alcanzar el equilibrio antes de la toma de cada dato.

Las medidas de corriente fueron realizadas siempre después de las medidas de capacidad, pues se observó que, una vez alcanzada la ruptura del dieléctrico en un electrodo, la estructura del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  situado directamente bajo ese electrodo queda permanentemente modificada y no es posible volver a medir la capacidad casi-estática en él, debido a la elevada corriente de pérdidas que aparece al polarizarlo. La figura 6.5.4 muestra una comparación de las características  $I$ - $V$  obtenidas para las tres composiciones analizadas en unas muestras que no han sido sometidas a ningún proceso de RTA. Los datos se han representado tanto en una escala lineal como logarítmica. De la representación en escala lineal se obtiene la resistividad en la zona de bajas corrientes. Mientras que las muestras con  $R=1.6$  y  $R=7.5$  presentan una resistividad muy similar, las muestras ricas en silicio ( $R=1$ ) tienen una zona óhmica muy reducida y un menor valor de la resistividad. En este último tipo de muestras la corriente empieza a aumentar rápidamente para valores del campo eléctrico comparativamente mucho menores que en los otros dos tipos de muestras. Las gráficas de la figura 6.5.4 muestran también el pequeño error de *offset* existente en algunas medidas (lecturas de corriente menores que cero) y que resultó difícil de corregir con el software de control de la instrumentación. Otra de las dificultades experimentales que también se pone de manifiesto en

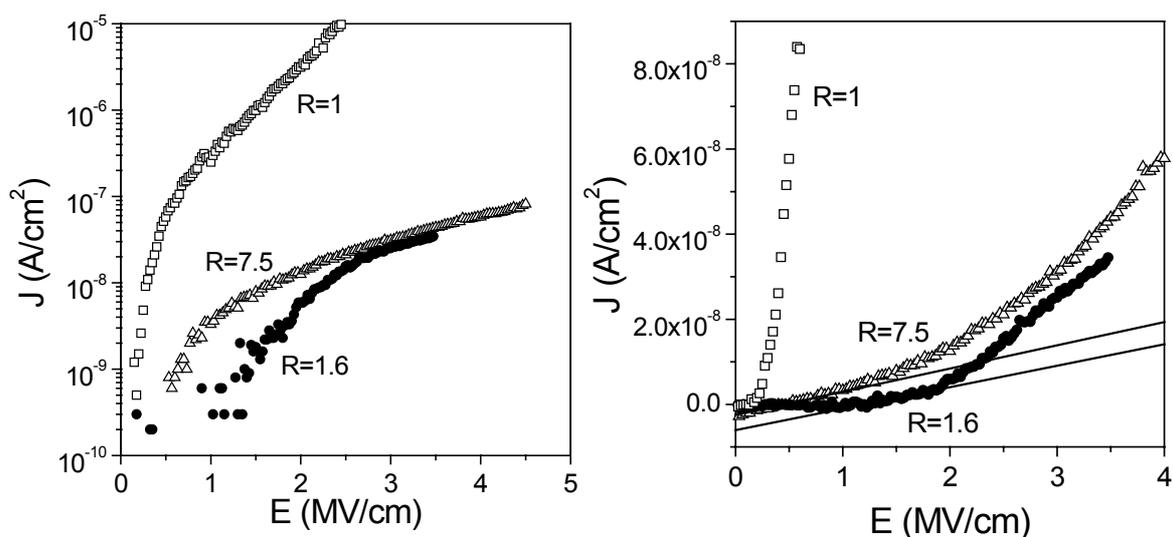


Figura 6.5.4. Característica  $I$ - $V$  de los tres tipos de muestras (identificadas por su valor de la relación de flujos de gases durante el depósito) en escala logarítmica (izquierda) y lineal (derecha). En la gráfica en escala lineal se han incluido los ajustes para la obtención de la resistividad en la zona de conducción óhmica. Puede apreciarse para el caso  $R=1.6$  el efecto de la falta de sensibilidad de la escala de medida de la corriente por debajo de 1 MV/cm, y que solo se puede resolver repitiendo la medida con una escala más pequeña. También queda reflejado en estas gráficas el pequeño error de *offset* o de cero.

estas gráficas es la falta de sensibilidad de la escala para valores bajos de corriente (caso de la medida correspondiente a la muestra con  $R=1.6$ ) y que dificulta el cálculo de la resistividad. El control de la instrumentación no permite el cambio automático de escala durante el transcurso de una medida, por lo que para ganar en sensibilidad en valores bajos de la corriente es necesario repetir la medida en una escala menor. Los fenómenos de captura de carga<sup>23</sup> y de ruptura dieléctrica hacen que no exista continuidad ni reproducibilidad exacta entre medidas sucesivas sobre un mismo electrodo. La solución adoptada ha sido mantener un compromiso entre la elección de una escala apropiada intermedia y la repetición de medidas en varios electrodos con distintas escalas.

## REFERENCIAS.

- <sup>1</sup> S. K. Ghandi, "VLSI Fabrication Principles", John Wiley & Sons, Nueva York, 1983.
- <sup>2</sup> W. R. Runyan y K. E. Bean, "Semiconductor Integrated Circuit Processing Technology", Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1990.
- <sup>3</sup> P. K. Roy e I. C. Kizilyalli, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2835 (1998).
- <sup>4</sup> A. K. Sinha, H. J. Levinstein y T. E. Smith, *J. Appl. Phys.* **49**, 2423 (1978).
- <sup>5</sup> S. Hasegawa, Y. Amano, T. Inokuma, e Y. Kurata, *J. Appl. Phys.* **72**, 5676 (1992).
- <sup>6</sup> M. Maeda y K. Ikeda, *J. Appl. Phys.* **83**, 3865 (1998).
- <sup>7</sup> L. J. Huang, R. W. M. Kwok, W. M. Lau, H. T. Tang, W. N. Lennard, I. V. Mitchell y P. J. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 163 (1993).
- <sup>8</sup> W. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, M. F. C. Willemsen, y W. M. v. d. Wijgert, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 893 (1985).
- <sup>9</sup> E. H. Nicollian y J. R. Brews, "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology", John Wiley & Sons, Nueva York, 1982.
- <sup>10</sup> A. Pacelli, L. Lacaita, S. Villa, y L. Perron, *IEEE Electron Device Lett.* **19**, 148 (1998).
- <sup>11</sup> S. Witczak, J. S. Suehle, y M. Gaitan, *Solid State Electronics* **35**, 345 (1992).
- <sup>12</sup> E. H. Nicollian y A. Goetzberger, *The Bell System Technical Journal* **XLVI**, 1055 (1967).
- <sup>13</sup> B. Deal, P. J. Fleming, y P. L. Castro, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 300 (1968).
- <sup>14</sup> K. Heilig, H. Flietner, y J. Reineke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **12**, 927 (1979).
- <sup>15</sup> K. Heilig, E. Kolbig, y J. Reineke, *Phys. Stat. Sol. (a)* **114**, 579 (1989).
- <sup>16</sup> Y. W. Lam, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4**, 1370 (1971).
- <sup>17</sup> L. Burstein, J. Bregman, e Y. Shapira, *J. Appl. Phys.* **69**, 2312 (1991).
- <sup>18</sup> Y. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 407 (1997).
- <sup>19</sup> N. Mott y W. D. Twose, *Adv. Phys.* **10**, 107 (1961).
- <sup>20</sup> M. Tao, D. Park, S. N. Mohammad, D. Li, A. E. Botchkerav, y H. Morkoc, *Philos. Mag. B* **73**, 723 (1996).
- <sup>21</sup> J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 657 (1938).
- <sup>22</sup> Z. Weinberg, *J. Appl. Phys.* **53**, 5052 (1982).
- <sup>23</sup> Y. C. Jeon, H. Y. Lee, y S. K. Joo, *J. Appl. Phys.* **75**, 979 (1994).



## *CAPÍTULO 7*

*ESTUDIO DE LOS EFECTOS TÉRMICOS  
PRODUCIDOS EN LAS  
CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DE  
LAS ESTRUCTURAS SiN<sub>x</sub>:H/Si*



## 7.1. INTRODUCCIÓN.

Tras haber expuesto en el capítulo anterior algunos detalles experimentales y teóricos sobre las características eléctricas del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  y su intercara o unión con el silicio, abordamos a continuación el análisis de los resultados de las medidas que se efectuaron sobre estructuras metal-nitruro-silicio (M-N-S). Los resultados se han dividido en tres secciones, que se corresponden con los tres tipos de técnicas de caracterización que se han presentado en el capítulo previo, es decir, medidas de capacidad ( $C-V$ ), tensión superficial fotoinducida (SPV) e intensidad de corriente ( $I-V$ ).

Al igual que se hizo en el capítulo 3º con el estudio de la composición, en el 4º con la microestructura y en el 5º con las propiedades ópticas, la metodología de la investigación ha consistido en elegir un conjunto de parámetros representativos de la calidad del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  (y en este caso concreto, del dispositivo M-N-S) y observar su evolución con la temperatura del proceso de RTA al que ha sido sometido con anterioridad a la aplicación de los contactos metálicos.

En general se encuentra que temperaturas moderadas pueden producir efectos beneficiosos, y se ha intentado por tanto determinar una temperatura óptima. En segundo lugar se han propuesto algunas hipótesis fundamentadas en los resultados experimentales que permitan entender y explicar los procesos de degradación que ocurren a temperaturas más elevadas y que limitan la aplicación de estos dispositivos en procesos de fabricación en que tengan que soportar ese rango de temperaturas. El estudio de estos fenómenos puede ayudar a encontrar soluciones que permitan extender las aplicaciones del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  en microelectrónica como componente activo de dispositivos de efecto campo, tanto sobre silicio como sobre semiconductores compuestos.

Mediante medidas de capacidad casi-estática y en alta frecuencia de manera simultánea y en función de la tensión de polarización, barriendo desde acumulación hacia inversión y viceversa, hemos obtenido la distribución de estados de captura de carga en la intercara entre el dieléctrico y el silicio. Esta distribución presenta un mínimo dentro de la banda de energía prohibida del semiconductor, cuyo valor y posición respecto al centro del *gap* varían de manera sistemática con la temperatura de RTA. Por este motivo estos dos parámetros se han escogido como representativos del dispositivo para su estudio frente a la temperatura. Otros parámetros que se obtienen de estas medidas son la tensión de bandas planas, la tensión umbral y la carga efectiva en el dieléctrico.

Si después de hacer un barrido de acumulación a inversión se efectúa la medida en orden inverso, es decir, desde inversión hacia acumulación, se observa un fenómeno de

histéresis en la capacidad de alta frecuencia, que se cuantifica mediante el desplazamiento de la tensión de bandas planas. Una vez finalizadas las medidas de capacidad en cada muestra, para un número suficiente de electrodos, estas mismas muestras fueron caracterizadas también mediante medidas de intensidad de corriente en acumulación ( $I-V$ ).

Respecto a los resultados de las medidas de SPV, estos tienen en común con los de la caracterización  $C-V$  que proporcionan la distribución de estados de captura de carga en la unión dieléctrico-semiconductor. Además, a partir de la medida de tensión superficial fotoinducida se obtiene la curvatura de las bandas del semiconductor, es decir, la posición del nivel de Fermi en la superficie respecto al nivel de Fermi intrínseco.

## 7.2. ESTUDIO DE LA INTERCARA $\text{SiN}_x\text{:H/Si}$ MEDIANTE MEDIDAS $C-V$ .

En la figura 7.2.1 se representa una medida  $C-V$  antes y después de procesos de RTA a 600 °C y 800 °C para una estructura N-N-S en la que el nitruro tiene una estequiometría de  $x=1.55$ . Como se describió en el capítulo anterior, la disminución de la capacidad casi-estática cuando la tensión de polarización se aproxima a la tensión de bandas planas es debida a la capacidad en serie introducida por la zona de vaciamiento en el semiconductor. Observamos que esta disminución de la capacidad casi-estática en la zona de vaciamiento es más acusada con la temperatura de 600 °C, indicando un vaciamiento más profundo como resultado de una reducción de la densidad de estados de captura de carga en la intercara. Al incrementar la temperatura de RTA por encima de 600 °C tiene lugar un deterioro de la estructura, que se manifiesta en una elevada densidad de estados de intercambio de carga en la intercara y en un aumento de la corriente a través del dieléctrico. Esto bloquea la modulación del vaciamiento del canal producida por el voltaje de puerta, y como consecuencia la disminución de la capacidad casi-estática es menos significativa. Este comportamiento se refleja en la gráfica correspondiente a la temperatura de 800 °C incluida en la figura 7.2.1. En esta gráfica, el incremento de la capacidad casi-estática que se observa cuando la polarización penetra en la zona de inversión es debido al aumento de la corriente de pérdidas a través del dieléctrico.

Un comportamiento similar al descrito para las muestras realizadas con  $R=7.5$  tiene lugar también para la serie correspondiente a  $R=1.6$ , como puede verse en la figura 7.2.2. En este caso la temperatura a la que se alcanza el máximo vaciamiento del semiconductor es la de 400 °C. Para mayores temperaturas las características del dispositivo empeoran. La máxima temperatura del proceso de RTA a la que la corriente a través del dieléctrico es suficientemente pequeña como para permitir la medida de la capacidad casi-estática, es de 700 °C. La gráfica correspondiente a esta temperatura en la figura 7.2.2 muestra como la curva casi-estática está

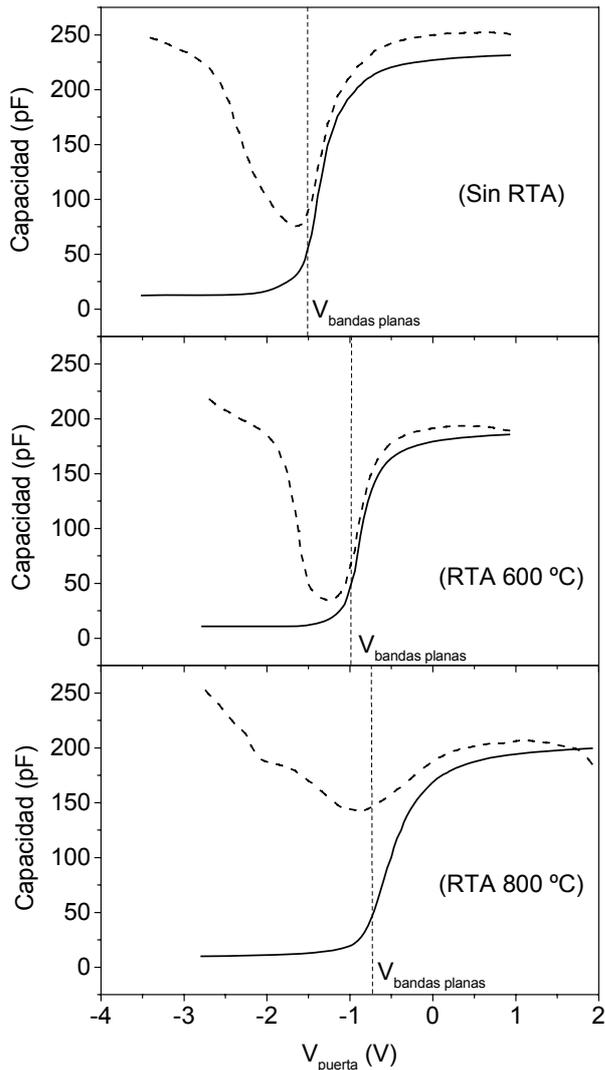


Figura 7.2.1. Capacidad en alta frecuencia (línea continua) y casi-estática (línea de puntos) frente a tensión aplicada al electrodo para los dispositivos de la serie realizada con  $R=7.5$  y las temperaturas de RTA que se indican en la figura. La línea vertical discontinua señala el voltaje de bandas planas.

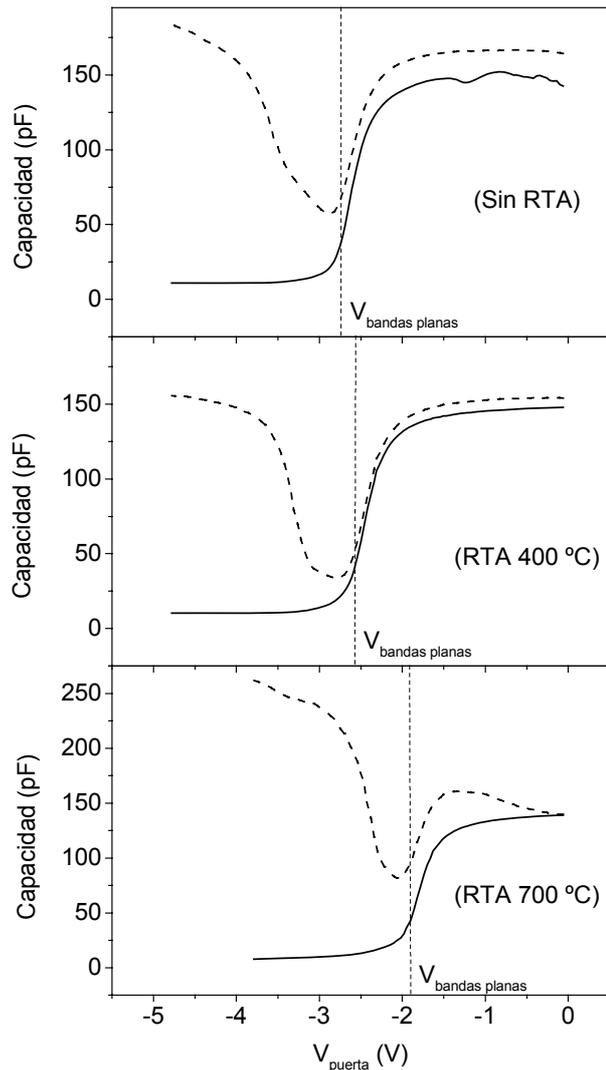


Figura 7.2.2. Capacidad en alta frecuencia (línea continua) y casi-estática (línea de puntos) frente al voltaje de polarización para las muestras de la serie  $R=1.6$  y diversas temperaturas de RTA.

inclinada debido al progresivo aumento de la corriente al aumentar la polarización hacia la zona de inversión.

Las figuras 7.2.1 y 7.2.2 muestran también la reducción de la dispersión con la frecuencia de la capacidad del dieléctrico en las temperaturas óptimas de RTA. La capacidad medida en acumulación es aproximadamente igual a la capacidad del dieléctrico, tanto en alta como en baja frecuencia, ya que no hay zona de vaciamiento y la carga de acumulación prácticamente cortocircuita cualquier posible influencia de la admitancia introducida por las trampas. Por tanto la diferencia entre las capacidades de alta frecuencia y casi-estática en acumulación representa la dispersión en frecuencia de la capacidad del  $\text{SiN}_x\text{:H}$ . En estas figuras se observa que la

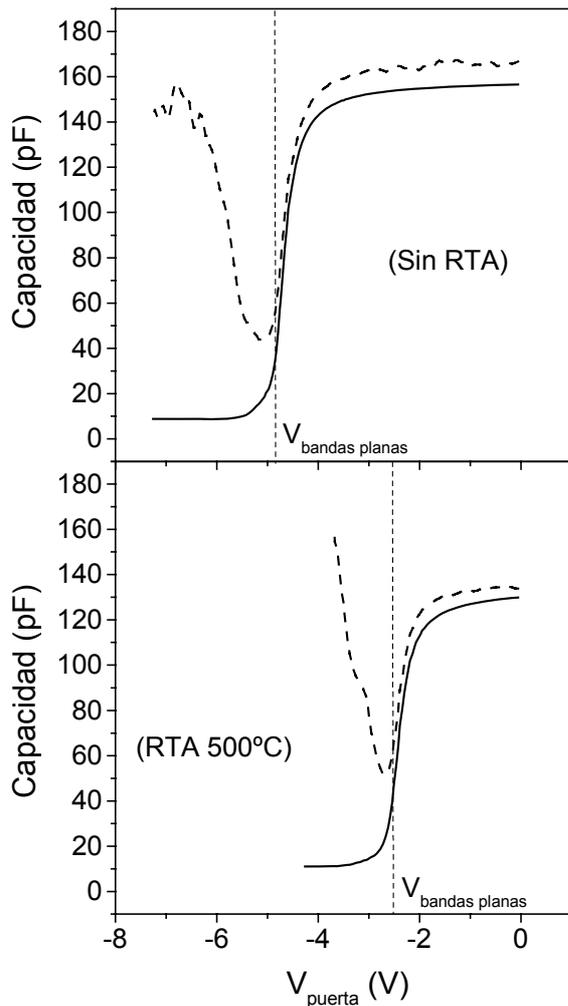


Figura 7.2.3. Características  $C$ - $V$  de los dispositivos M-N-S basados en láminas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  ricas en silicio ( $R=1$ ). Al igual que en las dos figuras anteriores, la línea continua representa la capacidad en alta frecuencia y la discontinua la capacidad casi-estática, mientras que la línea vertical marca la tensión de bandas planas.

dispersión disminuye apreciablemente con la temperatura de recocido de 600 °C para la serie  $R=7.5$  y 400 °C para  $R=1.6$ .

Las muestras depositadas con  $R=1$  no experimentan ninguna mejora de sus características de capacidad con los tratamientos de RTA. La máxima temperatura a la que es posible medir la capacidad casi-estática es de 500 °C. En la figura 7.2.3 se han representado las características  $C$ - $V$  a esta temperatura, comparándolas con las obtenidas sin ningún tratamiento térmico. La reducción que se observa de la tensión de bandas planas es común con los dos casos anteriores (figuras 7.2.1 y 7.2.2), y se debe a la desaparición de parte de la carga atrapada en el dieléctrico, como veremos más tarde. Después del proceso de RTA a 500 °C, la curva casi-estática no llega a alcanzar su valor en la zona de inversión, sino que a partir de -3 V se produce una brusca discontinuidad motivada por el aumento de la corriente de pérdidas a través del dieléctrico.

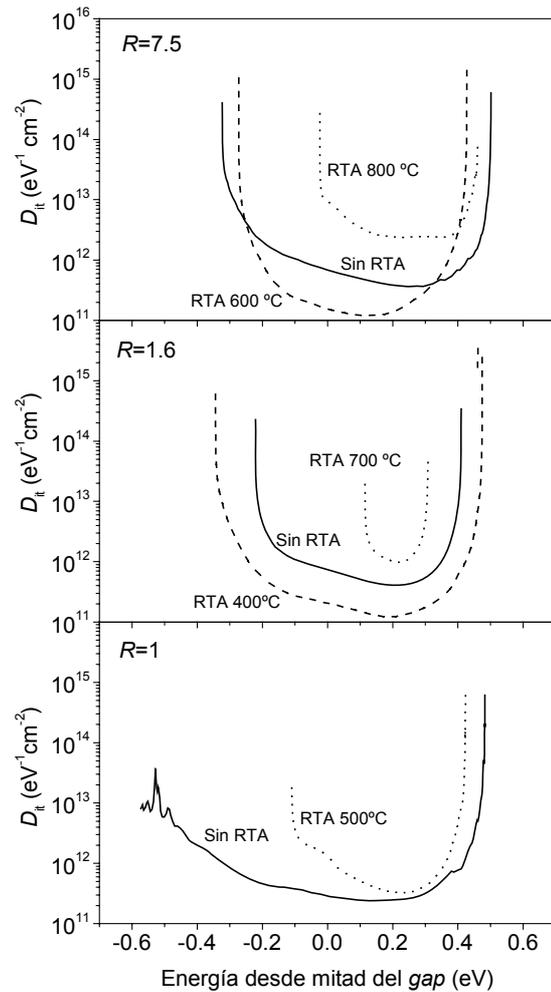


Figura 7.2.4. Densidad de estados de captura de carga en la intercara ( $D_{it}$ ). Se representan los resultados obtenidos a partir de las características  $C$ - $V$  de las figuras 7.2.1–7.2.3 para las estructuras M-N-S realizadas con los tres valores de  $R$  y las temperaturas de RTA que se indican en la figura.

En la figura 7.2.4 se representa la densidad de estados dentro del *gap* en la región de la intercara ( $D_{it}$ ) frente a la energía medida con referencia al centro del *gap*. Este parámetro se obtiene a partir de las medidas C-V de las figuras 7.2.1–7.2.3 mediante el análisis de la contribución del intercambio de carga en las trampas a la medida de la capacidad, según el método de cálculo<sup>1</sup> que se explicó en el capítulo 6°. En la serie realizada con un  $\text{SiN}_x\text{:H}$  rico en nitrógeno ( $R=7.5$ ), el mínimo de  $D_{it}$  se reduce en un factor 3 (de  $3.63 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$  a  $1.19 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ) al realizar el proceso de RTA a la temperatura de 600 °C. Una reducción similar tiene lugar en las muestras de la serie de composición casi-estequiométrica ( $R=1.6$ ), que pasan de  $4.06 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$  en la estructura sin recocer a  $1.22 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$  en la muestra tratada a 400 °C. Para temperaturas superiores a estas la densidad de estados en la intercara se incrementa notablemente en ambos casos.

La reducción de  $D_{it}$  que tiene lugar en las temperaturas moderadas de recocido (600 °C para  $R=7.5$  y 400 °C para  $R=1.6$ ) va acompañada de un desplazamiento de la posición del mínimo hacia el centro del *gap*, resultando en una forma de la distribución más simétrica. La amplitud del barrido del nivel de Fermi dentro del *gap* es de 0.82 eV en la lámina no recocida de la serie  $R=7.5$ , y se reduce ligeramente en la muestra sometida a un RTA de 600 °C. En los dispositivos realizados con  $R=1.6$  sucede lo contrario: la amplitud del barrido del nivel de Fermi aumenta de 0.65 eV para la muestra no recocida a 0.82 eV para la tratada a 400 °C. Se logra por tanto barrer la mayor parte de la banda de energía prohibida del silicio, con una densidad de estados relativamente baja y sin que aparezcan grupos de defectos que fijen el nivel de Fermi o limiten la modulación de su posición dentro del *gap*.

Los valores del mínimo de  $D_{it}$  en función de la temperatura de RTA se han incluido en la figura 7.2.5 para todo el conjunto de todas las láminas con los tres tipos de composiciones:  $x=1.55$ ,  $x=1.43$  y  $x=0.97$ . Se observa que en las muestras con  $x=1.55$  y  $x=1.43$  hay una disminución de la densidad de defectos en la intercara hasta una temperatura de 600 °C en el primer caso y 400 °C en el segundo. Esta disminución no se observa para el caso de las láminas ricas en silicio ( $x=0.97$ ), que experimentan un crecimiento moderado y continuo de este parámetro hasta que deja de ser posible medir la curva casi-estática a temperaturas superiores a 500 °C.

Existe un interesante paralelismo entre la evolución con la temperatura del valor del mínimo de  $D_{it}$  y los cambios de la posición en energía de este mínimo dentro de la banda de energía prohibida del semiconductor. Esta posición se ha representado en la figura 7.2.6 para los tres tipos de estructuras. Cuando el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  tiene una composición  $x$  mayor que el límite de percolación ( $x=1.1$ ), el mínimo de  $D_{it}$  se desplaza hacia el centro del *gap* al mismo tiempo que la

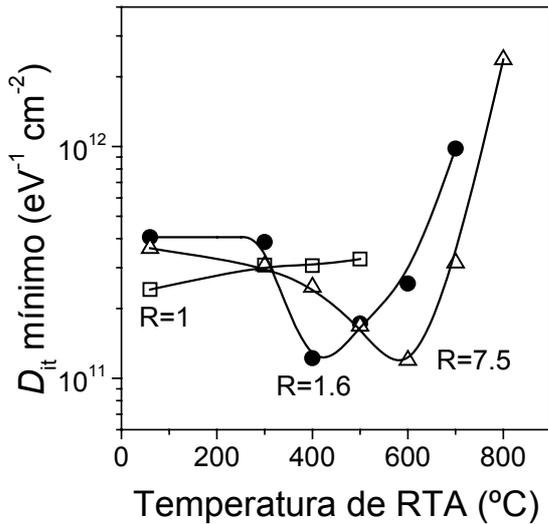


Figura 7.2.5. Mínimo de la densidad de estados en la intercara  $D_{it}$  frente a la temperatura de RTA para estructuras M-N-S con los tres tipos de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  obtenidos según los valores de la relación de flujos de gases durante el depósito indicados en la figura.

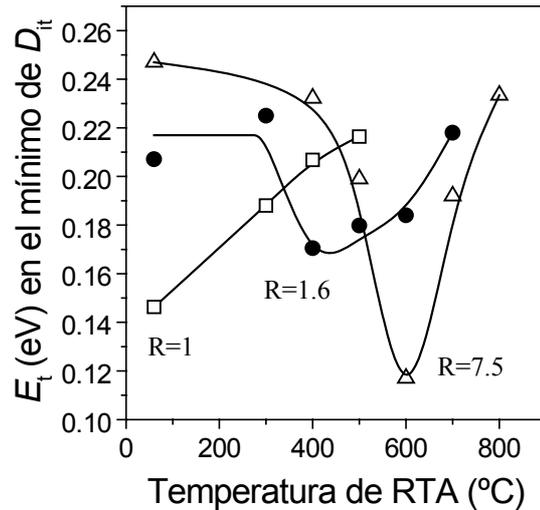


Figura 7.2.6. Posición en energía, respecto al centro del  $gap$ , del mínimo de la distribución de trampas en la intercara. Obsérvese la similitud entre la evolución de este parámetro con la temperatura y la evolución del valor del mínimo de  $D_{it}$  en la figura anterior.

densidad de estados en la intercara disminuye. Por el contrario, para las muestras ricas en silicio no hay desplazamiento hacia el centro del  $gap$  ni disminución de la densidad de defectos, sino un aumento continuado de ambos parámetros.

El comportamiento observado del mínimo de  $D_{it}$  frente a la temperatura recuerda al de la densidad de defectos paramagnéticos en el interior del nitruro (véanse los resultados de las medidas de resonancia de espín electrónico en el capítulo 4<sup>o</sup>, y que se han reproducido de nuevo en la figura 7.2.7 comparándolos con los valores del mínimo de la densidad de estados en la intercara). La comparación es delicada porque se trata de diferentes tipos de estados de defectos y de métodos muy dispares de detección, pero aún así es interesante constatar las semejanzas existentes. Recordemos que la densidad de enlaces no saturados de silicio que pueden ser detectados por ESR estaba influenciada por el estado de carga de estos defectos y su tendencia a encontrarse en estados diamagnéticos con carga en vez de en el estado neutro paramagnético (a causa del valor negativo de su energía de correlación). La reducción de la densidad de defectos paramagnéticos con la temperatura, hasta unos 600  $^{\circ}\text{C}$  para las muestras con una composición por encima del límite de percolación, se explicó en base a una reacción de transferencia de carga entre defectos, mientras que para las muestras ricas en silicio este proceso era mucho menos significativo debido a dos factores: la reducción del  $gap$ , que hace disminuir la energía de correlación e incluso puede hacerla positiva, y la rigidez estructural provocada por las cadenas de enlaces Si-Si. Este último factor parece ser de nuevo el que marca la diferencia en la tendencia seguida por el parámetro  $D_{it}$ . Las estructuras M-N-S con un nitruro rico en silicio ( $x=0.97$ ) y con

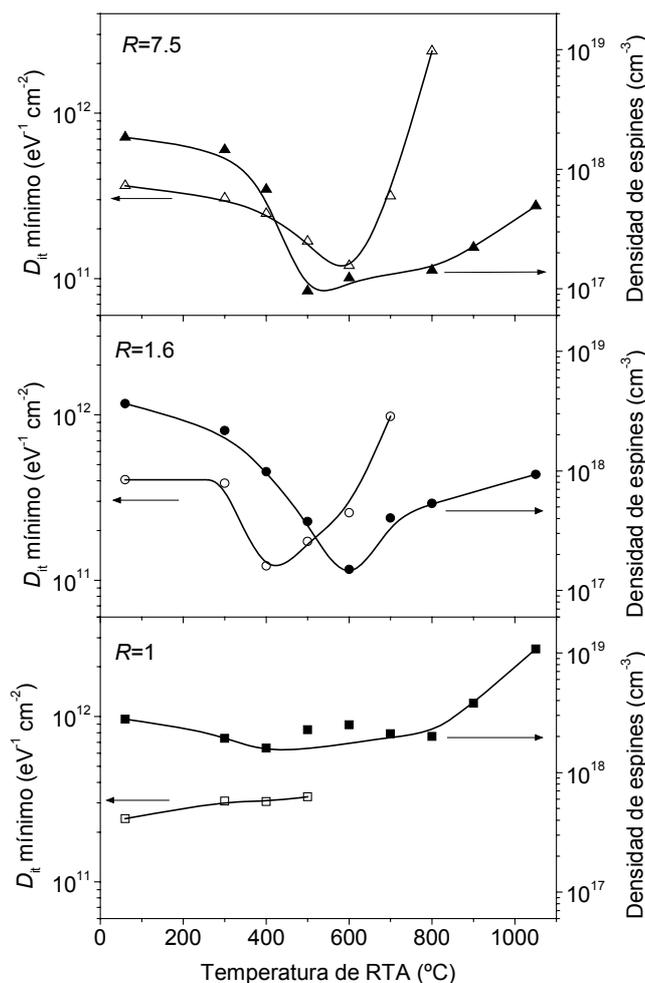


Figura 7.2.7. Comparación entre el mínimo de la densidad de estados de captura de carga en la intercara (símbolos abiertos) y la densidad de centros de defectos paramagnéticamente activos en el SiN<sub>x</sub>:H (símbolos cerrados). Se incluyen los resultados para los tres tipos de láminas estudiados.

composición por debajo del límite de percolación no experimentan ningún tipo de relajación de la intercara que se traduzca en una disminución de  $D_{it}$ , mientras que cierta reconstrucción interfacial sí parece tener lugar a temperaturas moderadas para las dos composiciones analizadas por encima del límite de percolación ( $x=1.43$  y  $1.55$ ).

La tensión de bandas planas ( $V_{FB}$ ) es un parámetro indicativo de la densidad de carga efectiva en el dieléctrico, puesto que la curvatura de las bandas en ausencia de polarización está causada en parte por esa carga (en otra parte también por la diferencia de funciones de trabajo entre el metal y el semiconductor). En las figura 7.2.1–7.2.3 se indicó la tensión de bandas planas en las características  $C-V$  de los tres tipos de muestras para algunas temperaturas de RTA seleccionadas, y se vio que había una disminución significativa del valor absoluto de  $V_{FB}$  (un desplazamiento hacia números menos negativos) en las estructuras que habían sido recocidas respecto a las no recocidas. La figura 7.2.8 incluye la tensión de bandas planas y la tensión umbral ( $V_{TH}$ ) para todas las muestras analizadas. Como era de esperar el comportamiento de  $V_{TH}$

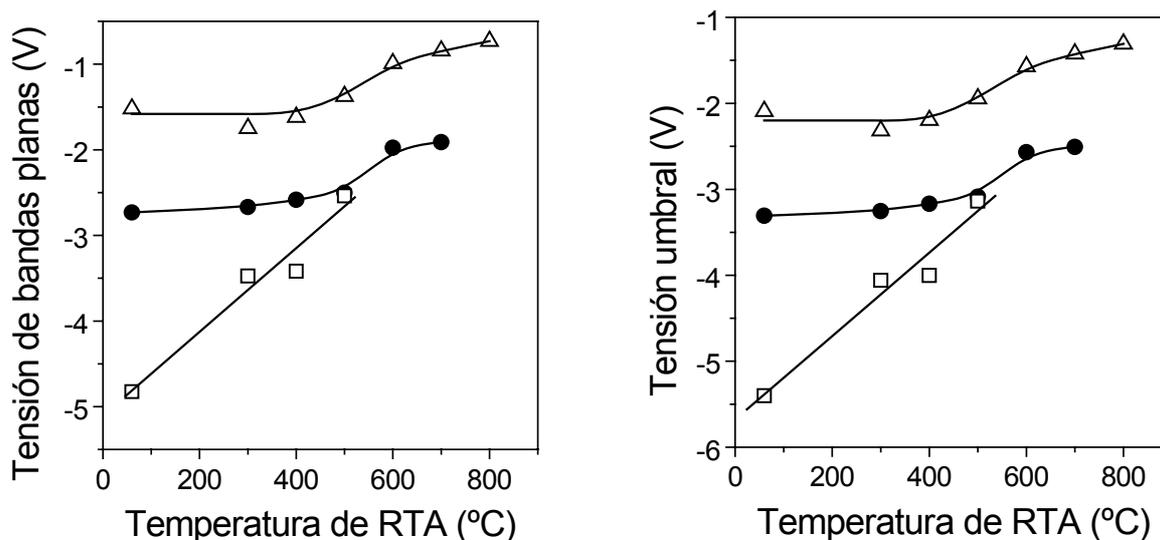


Figura 7.2.8. Tensión de bandas planas y tensión umbral calculadas según los procedimientos expuestos en el capítulo 6°. Existe un paralelismo entre ambas magnitudes, ya que ambas están determinadas por los mismos factores: la carga efectiva en el dieléctrico y la diferencia de funciones de trabajo entre el metal y el silicio. Los símbolos utilizados son los habituales:  $\square$   $R=1$ ,  $\bullet$   $R=1.6$ ,  $\triangle$   $R=7.5$ .

es completamente paralelo al de  $V_{FB}$ . Los resultados parecen indicar que hay una reducción de la densidad de carga efectiva en el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  al aumentar la temperatura del proceso de RTA y que esta tendencia tiene lugar en todo el rango de temperaturas. Para las láminas ricas en silicio ocurre de una manera lineal, mientras que para las otras muestras el efecto se produce a partir de 400 °C.

La carga efectiva  $Q_{ef}$  en el dieléctrico, que se definió en el capítulo anterior como la suma de la carga fija, la carga de iones móviles y la carga atrapada, se obtiene directamente a partir de la tensión de bandas planas según la ecuación 6.3.9. El resultado de este cálculo se ha representado en la figura 7.2.9. Puesto que existe una proporcionalidad entre  $Q_{ef}$  y  $V_{FB}$  la tendencia con la temperatura que se refleja en la figura 7.2.9 es la misma que la de la figura 7.2.8. La comparación entre las tres series está sin embargo afectada por el factor  $C_{diel}$ , que no es el mismo en las tres. Las muestras ricas en nitrógeno ( $x=1.55$ ,  $R=7.5$ ) son las que tienen una menor carga efectiva. Todo parece indicar que la mayor parte de esta carga es debida a carga atrapada en defectos de la estructura, y puesto que el principal defecto del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  es el enlace roto de silicio, este comportamiento está de acuerdo con la ausencia de enlaces débiles Si-Si y enlaces pasivados Si-H para este tipo de muestras. La otra posible contribución, proveniente de carga de iones móviles, es de esperar que sea pequeña, pues ya vimos en el capítulo anterior que el sentido de la histéresis de la curva  $C-V$  en alta frecuencia es el correspondiente a trampas lentas en la intercara y no al del desplazamiento de iones en el dieléctrico.

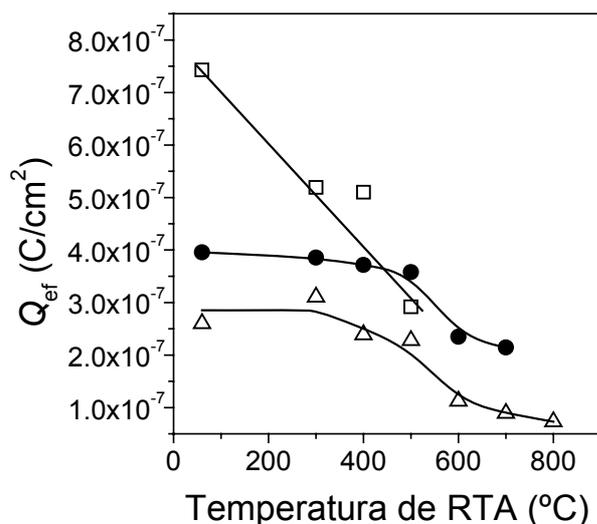


Figura 7.2.9. Carga efectiva en el dieléctrico en función de la temperatura (□ R=1, ● R=1.6, △ R=7.5). La carga efectiva representa la suma de la carga fija, la carga de iones móviles y la carga atrapada.

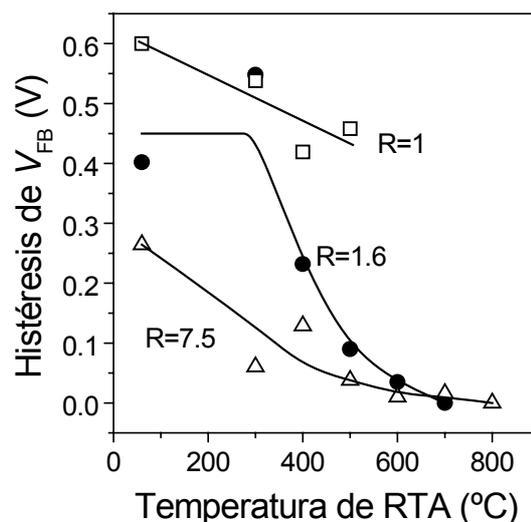


Figura 7.2.10. Histéresis de la curva de alta frecuencia calculada a partir de la tensión de bandas planas entre dos barridos consecutivos, el primero de acumulación hacia inversión y el segundo en sentido inverso.

La siguiente gráfica (figura 7.2.10) está dedicada a la evolución de la histéresis de la curva de capacidad. Para describir de una manera cuantitativa el fenómeno de la histéresis se ha escogido como parámetro el desplazamiento de la tensión de bandas planas, por ser la forma más común de referirla en la literatura publicada. Al igual que la carga efectiva acumulada en el dieléctrico, la amplitud de la histéresis disminuye con la temperatura de manera monótona en los tres casos, y es menor en las muestras ricas en nitrógeno que en las ricas en silicio. Para temperaturas de más de 600 °C la histéresis desaparece prácticamente en su totalidad en los casos  $R=1.6$  y  $R=7.5$ . Puesto que la histéresis está asociada al desplazamiento de  $V_{FB}$ , o en general de toda la curva  $C_h-V$ , entre dos barridos consecutivos, el primero de acumulación a inversión y el segundo en sentido inverso, su origen es distinto al de los estados en la intercara  $D_{it}$ , que se obtuvieron fundamentalmente de la curva de baja frecuencia (ayudándose de la curva de alta frecuencia para calcular la contribución de la capacidad del semiconductor). Los estados de captura de carga que originan la histéresis son centros dentro del dieléctrico, a diferencia de los estados que dan lugar a  $D_{it}$  y que están localizados en la superficie del sustrato de silicio. Deben estar además cerca de la región de la intercara, para que puedan intercambiar carga con el semiconductor,<sup>2-4</sup> y su tiempo de respuesta debe ser muy lento para que den lugar a un desplazamiento en tensión de la curva. Esto significa que, en contra de lo que habitualmente se asume, una parte de la carga atrapada en el dieléctrico (aquella próxima a la intercara) sí puede variar su estado de carga con la polarización, aunque sea muy lentamente.

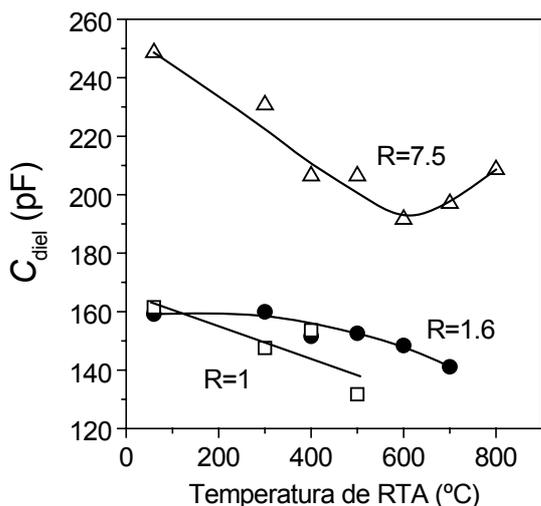


Figura 7.2.11. Capacidad del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  obtenida como la capacidad de alta frecuencia en acumulación de la estructura M-N-S. Las láminas con  $R=7.5$  tienen una capacidad mayor debido a su menor espesor.

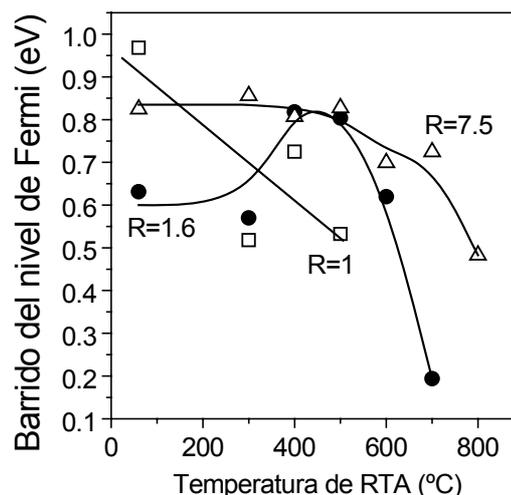


Figura 7.2.12. Amplitud del barrido del nivel de Fermi superficial dentro de la banda de energía prohibida del silicio.

Finalmente, las figuras 7.2.11 y 7.2.12 muestran, respectivamente, la evolución de la capacidad del dieléctrico, obtenida como la capacidad de alta frecuencia en acumulación, y la amplitud del barrido del nivel de Fermi, según se desprende de las curvas de  $D_{it}$  frente a la energía ( $E_t$ ) de las trampas. La capacidad de la lámina de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  tiene una tendencia a disminuir con la temperatura de RTA. Los valores correspondientes a la composición rica en nitrógeno ( $x=1.55$ ,  $R=7.5$ ) son significativamente mayores que para las otras dos composiciones, pero el motivo, más que estar relacionado con la estructura del dieléctrico, se debe a que su espesor es aproximadamente un 75 % inferior (30 nm frente a 40 nm). Respecto a la amplitud del barrido del nivel de Fermi superficial en el *gap* del semiconductor, vemos que tiene una evolución consistente con la densidad de las trampas. Para las muestras ricas en silicio ( $x=0.97$ ,  $R=1$ ) disminuye monótonamente en todo el rango en el que se pueden obtener datos, de manera análoga a como la densidad  $D_{it}$  aumentaba (figura 7.2.5). Para las estructuras con un  $\text{SiN}_x\text{:H}$  casi estequiométrico ( $x=1.43$ ,  $R=1.6$ ) la amplitud del barrido tiene un máximo en torno a la misma temperatura a la que  $D_{it}$  tenía un mínimo. Cuando la composición es rica en nitrógeno la amplitud de la modulación del nivel de Fermi en la superficie es prácticamente la máxima posible en las muestras sin tratar con RTA y las recocidas hasta la temperatura de 500 °C, empezando a disminuir a partir de 600 °C, como efectivamente se observó en la figura 7.2.4.

### 7.3. ESTUDIO DE LA INTERCARA $\text{SiN}_x\text{:H/Si}$ MEDIANTE MEDIDAS SPV.

El haber podido estudiar la intercara entre el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  y el Si mediante la técnica de tensión superficial fotoinducida (SPV) ha sido un valioso complemento a los resultados

presentados en el apartado anterior obtenidos mediante las medidas  $C-V$ . En particular se ha aprovechado la importante ventaja de la técnica SPV de poder caracterizar intercara de muestras, que por tener una corriente de pérdidas relativamente elevada, no pueden ser analizadas por la técnica de las medidas  $C-V$ . Esta corriente de pérdidas impide que sea posible medir una capacidad casi-estática. Tal situación puede presentarse por diversos motivos y no significa que necesariamente la intercara vaya a ser muy defectuosa. En nuestra experiencia durante el trabajo de esta tesis se encontró que al dividir la oblea con posterioridad al proceso de depósito del aislante, con la intención de dotar de una idéntica historia química a las diversas muestras que iban a ser sometidas a diferentes temperaturas de RTA, la estructura del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  quedaba permanentemente dañada y no era posible medir en ellas la capacidad casi-estática. Para las medidas  $C-V$  hubo por tanto que cortar las obleas antes del depósito del aislante y asumir que todas las muestras crecidas en el mismo ciclo de depósito son idénticas. Sin embargo, varias de las series que fueron partidas con posterioridad al depósito se analizaron mediante la técnica SPV y los resultados fueron muy similares, aunque no idénticos, a los que se han presentado en la sección anterior para las muestras caracterizadas mediante  $C-V$ . La razón por la que el proceso de cortado daña la estructura del nitruro e imposibilita medir la capacidad casi-estática no está clara en el momento presente. Como hipótesis sólo podemos señalar que puede deberse a la aparición de tensiones provocadas por el corte, y que estas a su vez generan defectos que son potenciales centros de captura de carga y por tanto de conducción eléctrica. Posiblemente, estos centros generados en la región del corte se propagan a toda la estructura.

La segunda situación en que ha resultado útil la técnica SPV es para estudiar la intercara de dieléctricos en los que, por su espesor, resulta difícil medir la capacidad casi-estática. Tal como se apuntó en el capítulo anterior, el motivo por el cual un elevado espesor dificulta la caracterización  $C_q-V$  se encuentra en que al aumentar el espesor se incrementan las tensiones internas o *estrés* con que crece el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  y esto genera una cantidad de defectos que propician la aparición de caminos de conducción de carga a través de dieléctrico. Una serie de muestras ricas en nitrógeno ( $R=7.5$ ) de 100 nm de espesor y otra casi-estequiométrica ( $R=1.6$ ) de 130 nm han podido ser analizadas por SPV, y algunas de ellas también por  $C-V$ , revelando un comportamiento consistente con todos los datos anteriores y proporcionando algunos interesantes resultados que se exponen al final de esta sección.

#### 7.3.1. Muestras de bajo espesor.

Comenzamos con los resultados de las series de muestras de bajo espesor cortadas después del depósito del aislante, y cuya capacidad casi-estática por tanto no se puede medir. Las

figuras 7.3.1–7.3.3 ilustran el proceso de obtención de datos a partir del fotorvoltaje para tres muestras de una serie con composición  $x=1.43$  ( $R=1.6$ ) y espesor 40 nm. Como se explicó en el capítulo anterior, la técnica SPV se basa en registrar, para cada valor de la tensión de polarización, el máximo de los transitorios de fotorvoltaje, algunos de los cuales se ilustraron como ejemplo en la figura 6.4.2. Se obtienen así las curvas de fotorvoltaje de saturación frente a campo eléctrico que se muestran en la figura 7.3.1 (cada curva está duplicada porque se hacen dos barridos, uno en sentido ascendente del campo eléctrico y otro descendente). Estas curvas se transforman en las de la figura 7.3.2: posición del nivel de Fermi en la superficie del silicio respecto al nivel de Fermi intrínseco, y a partir de la pendiente de estas últimas se llega finalmente a la distribución de estados superficiales que se ilustra en la figura 7.3.3.

Es interesante observar en las figuras 7.3.1. y 7.3.2. el efecto de la corrección de la tensión Dember. Se explicó en el capítulo anterior que el programa de cálculo no realiza la suposición de que el pulso de luz provoque un aplanamiento completo de las bandas, sino que lleva a cabo un conjunto de correcciones, entre ellas la de la tensión Dember. El resultado del efecto Dember es que el pulso de fotorvoltaje observado no corresponde sólo a la variación de curvamiento de las bandas, sino que lleva sumado un voltaje que es siempre positivo. Cuando se resta este potencial para calcular la curvatura de las bandas, es decir, la posición del nivel de Fermi en la superficie, el efecto es que los resultados se desplazan hacia valores negativos.

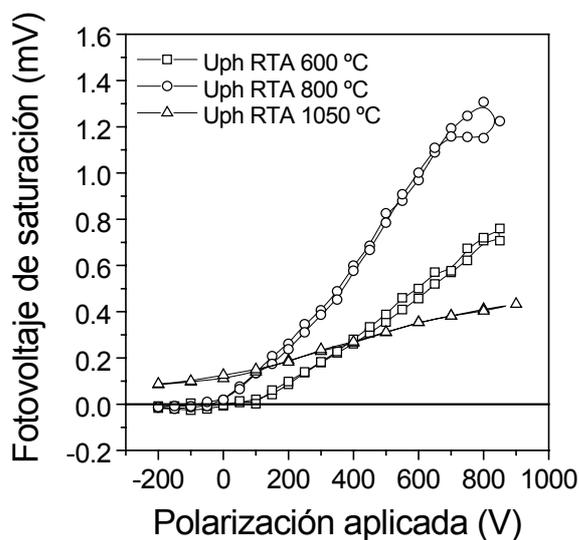


Figura 7.3.1. Fotorvoltaje de saturación frente a polarización para una muestra depositada con  $R=1.6$  (composición casi-estequiométrica  $x=1.43$ ) y recocida a las tres temperaturas que se indican en la gráfica. Como el sustrato es de tipo  $n$ , un fotorvoltaje negativo indica que el semiconductor está en acumulación, mientras que un valor positivo indica vaciamiento o inversión.

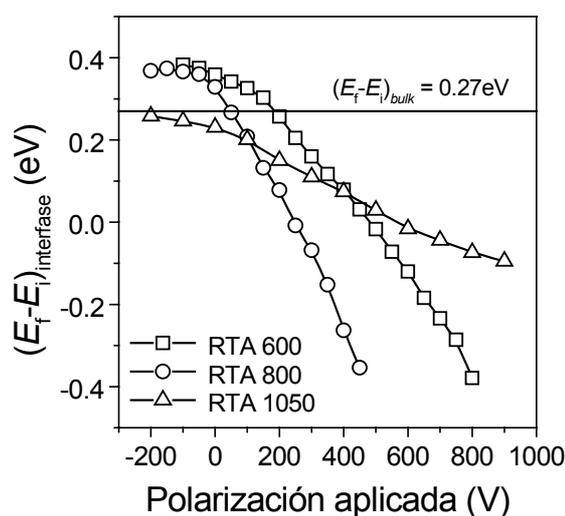


Figura 7.3.2. Posiciones del nivel de Fermi respecto al nivel de Fermi intrínseco en la superficie del silicio, obtenidas a partir de la gráfica 7.3.1. Un valor de  $E_f - E_i$  por encima del correspondiente al dopado (señalado en la figura) indica acumulación, mientras que un valor por debajo corresponde a vaciamiento o inversión.

eso parece que las gráficas de la figura 7.3.2 estén obtenidas de sus correspondientes en la figura 7.3.1 desplazadas hacia abajo. Por ejemplo, esto se aprecia claramente en que el punto de corte de las gráficas con la línea horizontal que indica la situación de bandas planas (fotovoltaje nulo en la figura 7.3.1 y valor de  $E_f - E_i$  igual al correspondiente al dopado en la figura 7.3.2) debería ocurrir para el mismo valor de la polarización en ambas figuras, y sin embargo está desplazado en una figura respecto a la otra.

Con objeto de poder comparar los resultados de las medidas SPV y  $C-V$  se han incluido en la figura 7.3.4 los mínimos de la distribución de estados superficiales obtenidos tanto de la forma ejemplificada en las figuras 7.3.1 a 7.3.3 (resultados de las medidas SPV) como por el método de las medidas de capacidad (resultados de la figura 7.2.5). Los datos corresponden a las tres series completas de las tres composiciones que se han venido analizando en este trabajo:  $x=0.97$ ,  $x=1.43$  y  $x=1.55$ . En las muestras analizadas mediante tensión superficial fotoinducida el espesor del SiN<sub>x</sub>:H era de 40 nm y fueron cortadas después del depósito del dieléctrico. Una primera comparación entre los resultados de SPV y  $C-V$  revela que las tendencias seguidas en función de la temperatura guardan una cierta similitud, aunque no son idénticas. La serie rica en nitrógeno ( $R=7.5$ ) es la que ofrece unos resultados más parecidos a los obtenidos en la caracterización  $C-V$ . Tiene un mínimo de  $D_{it}$  entre 500 y 600 °C, mientras que la correspondiente serie analizada por  $C-V$  lo tiene en 600 °C. Para la serie rica en silicio ( $R=1$ ) no existe apenas descenso de  $D_{it}$  con la temperatura en los resultados de SPV. El proceso de degradación de la intercara se retrasa hasta temperaturas por encima de 500 °C mientras que los correspondientes

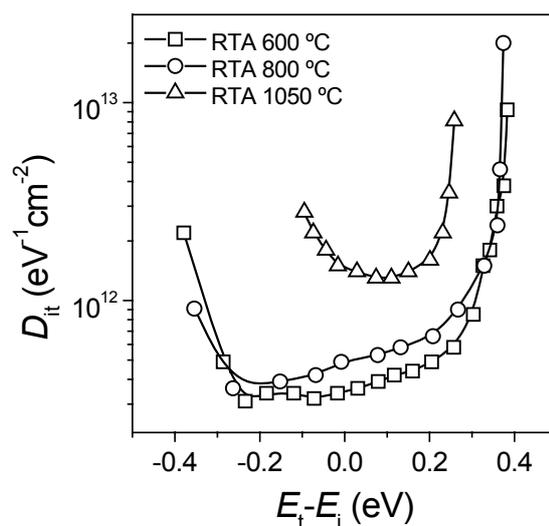


Figura 7.3.3. Densidad de estados en la intercara en función de la energía de estos estados, obtenida a partir de la pendiente de las curvas de la figura 7.3.2 según el método explicado en la sección 6.4. Los resultados corresponden a las mismas tres muestras de las figuras 7.3.1 y 7.3.2, con composición  $x=1.43$ .

resultados de  $C-V$  indicaban un aumento de  $D_{it}$  desde las temperaturas más bajas. Por último, los resultados de SPV de la serie casi-estequiométrica ( $R=1.6$ ) coinciden con los datos de  $C-V$  en el descenso entre 300 y 400 °C, pero el incremento de  $D_{it}$  se retrasa hasta temperaturas por encima de 700 °C en vez de comenzar en 500 °C. En general podemos por tanto decir que los resultados coinciden aproximadamente, excepto en que el proceso de degradación de la intercara para las series  $R=1$  y  $R=1.6$  se detecta a temperaturas mayores en las muestras que se analizaron por SPV respecto a las que fueron estudiadas por  $C-V$ . Los valores de  $D_{it}$  están en el mismo orden de magnitud en ambos casos, aunque son ligeramente superiores en las muestras medidas por SPV, como es de esperar ya que estas son las que han resultado dañadas por el proceso de partición de la oblea.

En la sección anterior vimos que existía un paralelismo entre la evolución de la densidad de estados en la intercara y la posición del mínimo de la distribución de estos estados en el *gap*

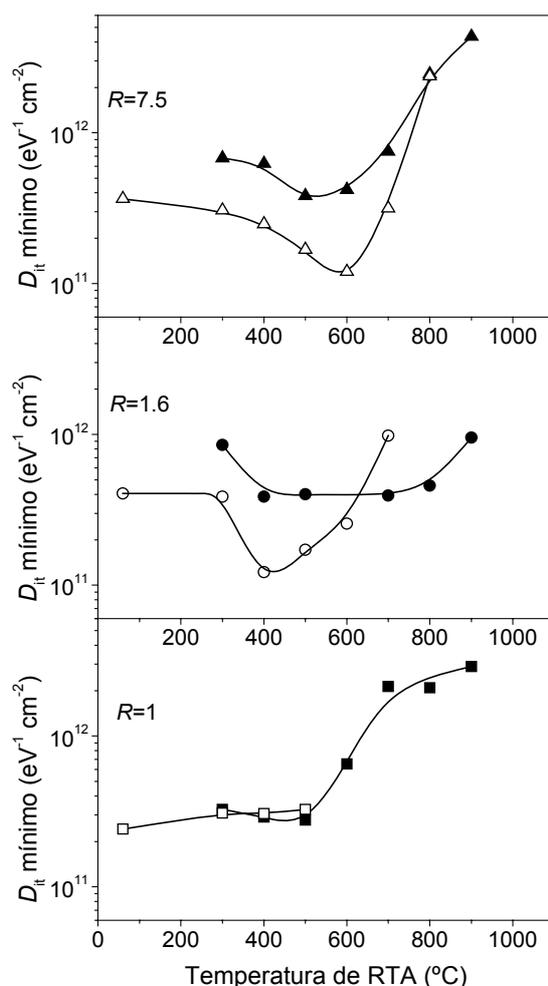


Figura 7.3.4. Mínimo de la densidad de estados en la intercara frente a la temperatura de RTA. Los símbolos sólidos corresponden a los resultados de las medidas de tensión superficial fotoinducida, mientras que los símbolos abiertos son los datos obtenidos a partir de las medidas  $C-V$  (figura 7.2.5) y se incluyen para que sirvan de comparación.

(figuras 7.2.5 y 7.2.6 respectivamente). Cuando disminuía la densidad de estados su distribución se hacía más simétrica dentro de la banda de energía prohibida, y viceversa, cuando aumentaba  $D_{it}$  el mínimo de la distribución tendía a desplazarse hacia la mitad superior del *gap*. Un comportamiento similar tiene lugar con los resultados obtenidos a partir de las medidas de tensión superficial fotoinducida. Para comprobarlo comparamos la figura 7.3.4, donde se representan los valores del mínimo de  $D_{it}$ , con la figura 7.3.5, donde se representa la posición en energía ( $E_t$ ) del mínimo de la distribución de trampas respecto a la posición ( $E_i$ ) del centro del *gap* o nivel de Fermi intrínseco. De nuevo el paralelismo entre ambos parámetros se pone de manifiesto, aunque a diferencia de los resultados obtenidos de las medidas de capacidad, el desplazamiento en energía del mínimo de  $D_{it}$  en la serie  $R=1.6$  no contribuye a hacer la distribución más simétrica cuando su valor disminuye, sino que simplemente la desplaza hacia la mitad inferior del *gap*, y en la serie  $R=1$  no la hace menos simétrica cuando su valor aumenta, sino que sólo la desplaza hacia la mitad superior de la banda.

Finalmente, el último parámetro que analizamos en función de la temperatura es la posición del nivel de Fermi en la superficie del semiconductor para polarización nula. Este parámetro se obtiene al convertir las curvas de fotovoltaje de saturación, del tipo de las gráficas de la figura 7.3.1, en curvatura de bandas del semiconductor, o lo que es lo mismo, en la diferencia entre el nivel de Fermi ( $E_f$ ) y el nivel de Fermi intrínseco ( $E_i$ ) en la superficie (figura 7.3.2). Estas gráficas se obtienen en función de la polarización para cada una de las muestras, y en la figura 7.3.6 simplemente lo que se ha hecho es representar el dato correspondiente a polarización nula para cada muestra en función de la temperatura de RTA a la que ha sido

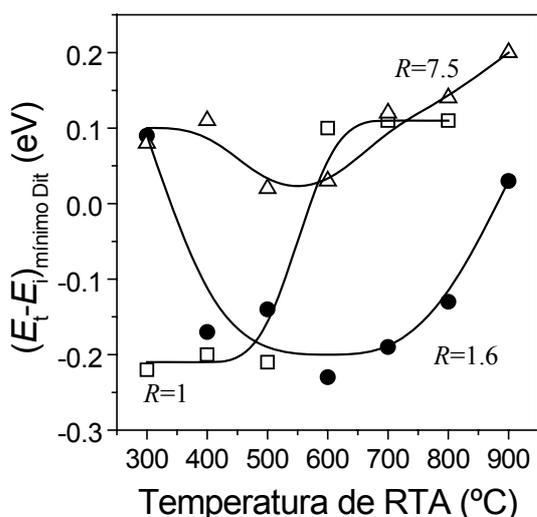


Figura 7.3.5. Posición  $E_t$  del mínimo de la distribución de trampas en la intercara dentro de la banda de energía prohibida del semiconductor. La referencia se toma respecto al nivel de Fermi intrínseco  $E_i$ .

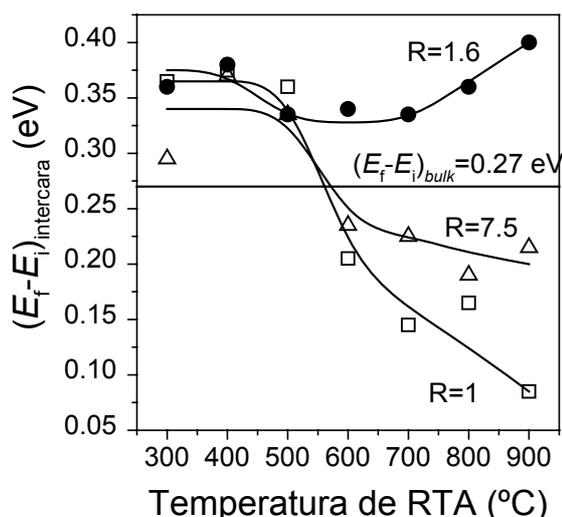


Figura 7.3.6. Posición  $E_f$  del nivel de Fermi en la intercara respecto al nivel de Fermi intrínseco en función de la temperatura de RTA en ausencia de polarización.

sometida. Un valor de  $E_f - E_i$  por encima del correspondiente al interior del semiconductor (0.27 eV para un dopado de  $4.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) indica que la estructura M-N-S está en situación de acumulación en ausencia de polarización. Por el contrario, un valor inferior indica vaciamiento, y un valor negativo superior en valor absoluto a los 0.27 eV indicaría inversión. Vemos por tanto en la figura 7.3.6 que, como era de esperar, todas las estructuras se encuentran en acumulación antes de ser sometidas a un tratamiento de RTA. Las muestras de composición más próxima a la estequiométrica ( $R=1.6$ ) se mantienen en acumulación después de cualquiera de los tratamientos de RTA. Por el contrario, en los otros dos tipos de estructuras el proceso de RTA parece inducir un desplazamiento hacia la situación de vaciamiento para temperaturas superiores a 600 °C. Este comportamiento no se había observado en las muestras que fueron caracterizadas con las medidas de capacidad, sino que en aquel caso la tensión de bandas planas era siempre negativa, y aunque su valor absoluto disminuía aproximándose a cero al aumentar la temperatura, nunca llegaba a cruzar el valor cero, que hubiera indicado situación de bandas planas en ausencia de polarización.

### 7.3.2. Muestras de elevado espesor.

A continuación pasamos a describir otro conjunto de resultados obtenidos mediante la técnica SPV en dos series de muestras de espesor elevado. Para este estudio se escogieron sólo las dos composiciones que proporcionan la mejor respuesta a la temperatura, es decir, la rica en nitrógeno ( $x=1.55$ ,  $R=7.5$ ) y la casi-estequiométrica ( $x=1.43$ ,  $R=1.6$ ). En el primer caso el espesor del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  fue de 100 nm y en el segundo de 130 nm, es decir, unas tres veces más que en las láminas de las estructuras M-N-S que se hicieron para la caracterización mediante medidas  $C-V$ .

Además del estudio por SPV, también se ha medido la capacidad en alta frecuencia de estas láminas de elevado espesor mediante sonda de mercurio, una técnica que permite medir la capacidad sin necesidad de aplicar metalizaciones. La utilización de sonda de mercurio conlleva una mayor imprecisión que la medida con contactos metálicos, pero permite una rápida caracterización, válida para comparar de una forma cualitativa con el resultado obtenido mediante la tensión superficial fotoinducida. Aunque no se ha medido la capacidad casi-estática, podría obtenerse una estimación de la distribución de  $D_{it}$  sólo a partir de la capacidad de alta frecuencia (método de Terman). Sin embargo no se ha intentado por un doble motivo. En primer lugar porque no se pretende una caracterización tan exhaustiva como la del apartado 7.2, sino sólo una comparación aproximada de la tendencia de los cambios de la curvatura de las bandas y de la densidad de estados en la intercara con la temperatura, y estas tendencias pueden observarse directamente en las curvas  $C-V$ . En segundo lugar porque, a diferencia de las

muestras de delgado espesor estudiadas en el apartado 7.2, en este caso las polarizaciones negativas dan lugar a vaciamiento profundo incompleto en lugar de inversión, y por tanto la evaluación de  $D_{it}(E_t)$  no es posible adecuadamente.

La figura 7.3.7 contiene el resultado de la caracterización SPV de la serie rica en nitrógeno de elevado espesor para las cinco muestras analizadas, cuyas temperaturas del proceso de RTA al que han sido sometidas se indican junto a cada curva. Las gráficas de fotovoltaje ( $U_{ph}$ ) frente a tensión de polarización dan una idea de las características de la intercara. Por un lado, cuanto mayor sea la pendiente menor será la densidad de estados, pues menor es el rango de voltajes necesario para modular el nivel de Fermi. Por otro lado, la curva debe presentar puntos de inflexión en los extremos, es decir, debe parecerse a una “ese” alargada o a un símbolo de integral  $\int$ . De lo contrario es que el barrido del nivel de Fermi no alcanza alguno de los extremos del *gap*. Es decir, si falta alguna de los extremos de la forma  $\int$  es porque el nivel de Fermi no llega al correspondiente extremo de la banda. En la figura se observa claramente que la mejor curva es la de 600 °C, mientras que las peores son las de 900 °C y 1050 °C. La de 600 °C es la más vertical y la que necesita un menor rango de tensiones de polarización para llegar a los dos extremos de  $\int$ . En las curvas de las muestras recocidas a 900 °C y 1050 °C, falta el extremo de  $\int$  correspondiente a polarizaciones positivas, es decir, a inversión. Por tanto la densidad de estados será muy elevada y no se podrá calcular en la mitad inferior del *gap*.

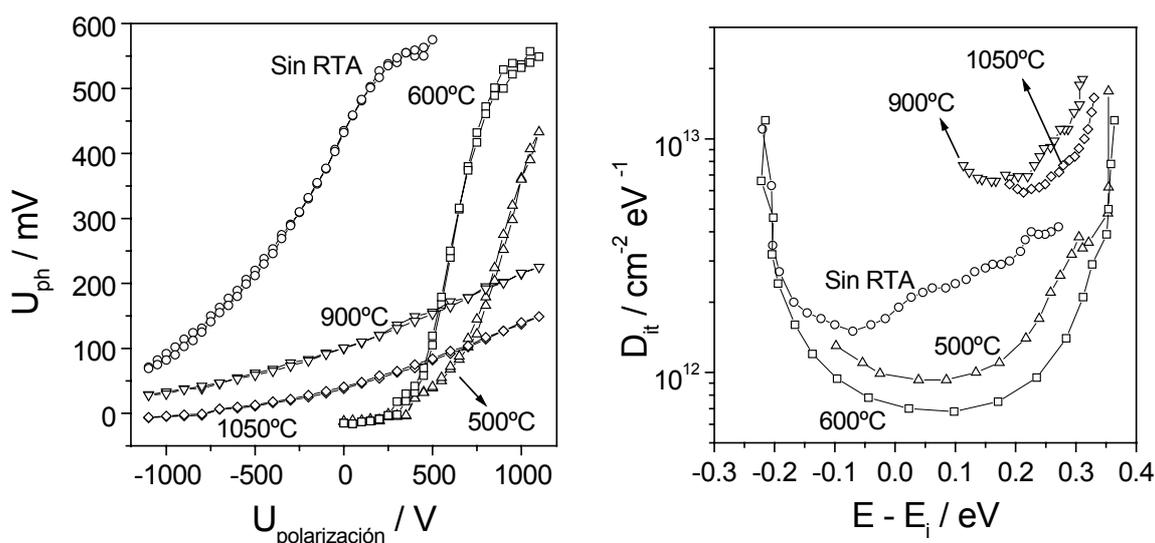


Figura 7.3.7. A la izquierda se representa el fotovoltaje frente a la tensión de polarización para las cinco muestras analizadas por SPV de una serie rica en nitrógeno ( $R=7.5$ ,  $x=1.55$ ) y tratada con RTA a diferentes temperaturas que se indican en la gráfica. A la derecha se encuentran las correspondientes distribuciones de densidad de centros de captura de carga en la intercara. La relación entre ambos tipos de características es directa y se comenta en el texto. La tendencia en función de la temperatura reproduce los resultados obtenidos en la sección anterior mediante medidas de capacidad.

Al convertir las curvas de fotovoltaje en distribución de densidad de estados (segunda gráfica de la figura 7.3.7) se confirman los resultados comentados en el párrafo anterior. La muestra con un RTA a  $600^\circ\text{C}$  es la que tiene una menor densidad de centros de captura de carga en la intercara. Además es la que presenta una distribución más amplia y simétrica, abarcando ambas mitades del *gap* y centrada aproximadamente en el punto medio del mismo. En las muestras recocidas a  $1050^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$  no hay datos en la mitad inferior del *gap* porque el fotovoltaje no llegaba a la zona de inversión en el rango de polarizaciones aplicado. En la muestra sin tratar con RTA faltan puntos en la zona próxima a la banda de conducción porque el curva de fotovoltaje no llegaba a la situación de acumulación. Al igual que sucedió con la serie rica en nitrógeno de las muestras cortadas después del depósito (subapartado 7.3.1), la tendencia obtenida por SPV reproduce los resultados de la sección anterior (7.2) para las muestras analizadas mediante *C-V*.

De manera análoga a como pueden extraerse conclusiones directamente de las curvas de fotovoltaje antes de convertirlas a la distribución de estados, también puede sacarse una idea de las características de la intercara directamente a partir de la curva de capacidad en alta frecuencia. La figura 7.3.8 muestra las gráficas de  $C_h$  medida con sonda de mercurio para las mismas muestras que la figura 7.3.7 (excepto la correspondiente a  $1050^\circ\text{C}$ , cuyo tamaño resultó ser demasiado pequeño para ser medida con sonda de mercurio). Vemos que en estas muestras de elevado espesor la capacidad de alta frecuencia no se estabiliza en un valor constante para polarizaciones negativas, sino que disminuye lentamente, indicando que no se alcanza una

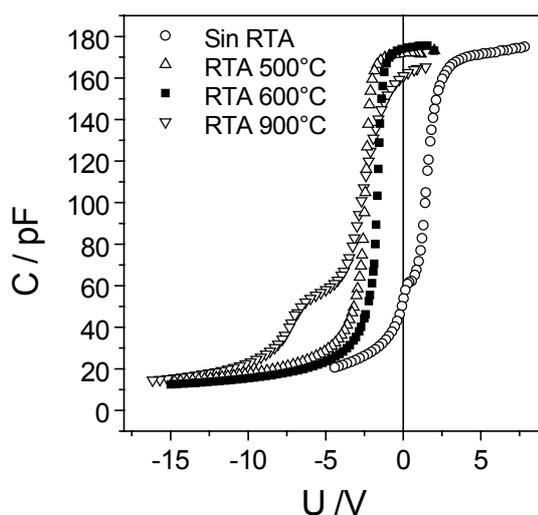


Figura 7.3.8. Capacidad de alta frecuencia frente a polarización para las mismas muestras ricas en nitrógeno que se estudian por SPV en la figura 7.3.7. La medida de capacidad se ha realizado con sonda de mercurio.

situación de inversión, sino más bien de vaciamiento profundo incompleto. Para las muestras sin RTA se observó una histéresis relacionada con trampas lentas y que desaparece después del proceso de RTA.

La pendiente de la curva de alta frecuencia está relacionada con la densidad de centros de captura de carga en la intercara, porque a pesar de que estos no pueden responder a la señal de alta frecuencia, sí pueden seguir las lentas variaciones en la tensión de puerta conforme la estructura M-N-S evoluciona de acumulación a inversión. Dado que la ocupación de los niveles de trampas en la intercara debe ir cambiando al mismo tiempo que la carga de la zona de vaciamiento, el efecto que producen en  $C_h$  es un estiramiento o alargamiento de la curva a lo largo del eje de polarización, es decir, que su pendiente disminuye. Por tanto las trampas en la intercara no producen un desplazamiento de la curva  $C-V$ , como hacen la carga fija del dieléctrico o la diferencia de funciones de trabajo, sino más bien una distorsión de la forma de la curva. Cuando la distribución de estados en el *gap* tiene una estructura pronunciada, esto se reflejará en una distorsión de la curva de alta frecuencia. La capacidad cambiará más lentamente con la tensión de polarización (se aplanará) cuando el barrido del nivel de Fermi pase por un incremento abrupto de la densidad de niveles en la intercara.

Existe un buen acuerdo entre los resultados de SPV de la figura 7.3.7 y los de  $C-V$  de la figura 7.3.8 en lo concerniente a la variación con la temperatura del nivel de Fermi y de la densidad de estados en la intercara. La curva  $C_h$  de mayor pendiente es la de 600 °C. Las correspondientes a la muestra sin RTA y recocida a 900 °C presentan estructura (aplanamiento) al adentrarse en la región de vaciamiento. Tanto la curva de fotovoltaje como la de capacidad indican que para polarización nula la muestra sin recocer se encuentra en vaciamiento, en vez de cómo suele ser habitual en acumulación. Esto puede ser debido a una elevada carga negativa almacenada en el dieléctrico y que desaparece con el RTA.

Respecto a la otra serie de láminas de elevado espesor, estudiada conjuntamente mediante SPV y medidas de capacidad con sonda de mercurio, los resultados de cada una de las dos técnicas se recogen en las figuras 7.3.9 y 7.3.10 respectivamente. Las medidas de SPV revelan que sólo en la muestra no sometida a RTA se logra barrer toda la banda de energía prohibida del semiconductor. En las otras no se llega a la mitad inferior del *gap*. Las curvas de fotovoltaje frente a polarización de las muestras tratadas con RTA presentan puntos de inflexión que se traducen en picos en el espectro de  $D_{it}$ . Este resultado no es fácil de interpretar y el origen de estos picos no está claro. Podrían en principio deberse a grupos de estados extrínsecos, pero su forma parece ser bastante inusual para grupos de defectos. Otra posibilidad es que se originen debido a un potencial superficial (curvatura de bandas) inhomogéneo. En este caso la superficie

debería estar dominada por dos regiones de diferente potencial superficial (no meramente por fluctuaciones estadísticas), lo cual tampoco parece probable.

Hay un aspecto interesante en estos picos, y es que su posición está monótonamente correlacionada con la temperatura de RTA: aparece en 0.32 eV para la muestra recocida a 500 °C y se desplaza hasta 0.19 eV para aquella con un RTA a 1050 °C. Las correspondientes curvas  $C-V$ , que se muestran en la figura 7.3.10, no reflejan una estructura similar. Sin embargo, la repetición de estas medidas a menor frecuencia (100 kHz) y mayores valores del campo eléctrico en acumulación (hasta 8 V) sí dio lugar a curvas  $C-V$  que revelaban la presencia de estructura en acumulación en buena correlación con los picos del espectro de  $D_{it}$ . Sin embargo estas curvas no se han incluido por estar medidas en condiciones inusuales (alto campo eléctrico y menor frecuencia) y ser cuestionables en la interpretación. Para aclarar el origen exacto de estos picos sería necesario un estudio adicional con otras técnicas.

Los valores de densidad de estados en la intercara  $D_{it}$  en las dos series de elevado espesor que hemos estudiado son significativamente mayores que en las muestras de bajo espesor, tanto las estudiadas por SPV como las analizadas por medidas de capacidad en el apartado anterior (véase la figura 7.3.4 donde se incluían los resultados de ambos métodos para las muestras de bajo espesor). La diferencia es de casi un orden de magnitud: del orden de  $10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  en las muestras de bajo espesor hasta valores en torno a  $10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  para los casos que acabamos de analizar con un espesor de más de 100 nm. En la serie casi-

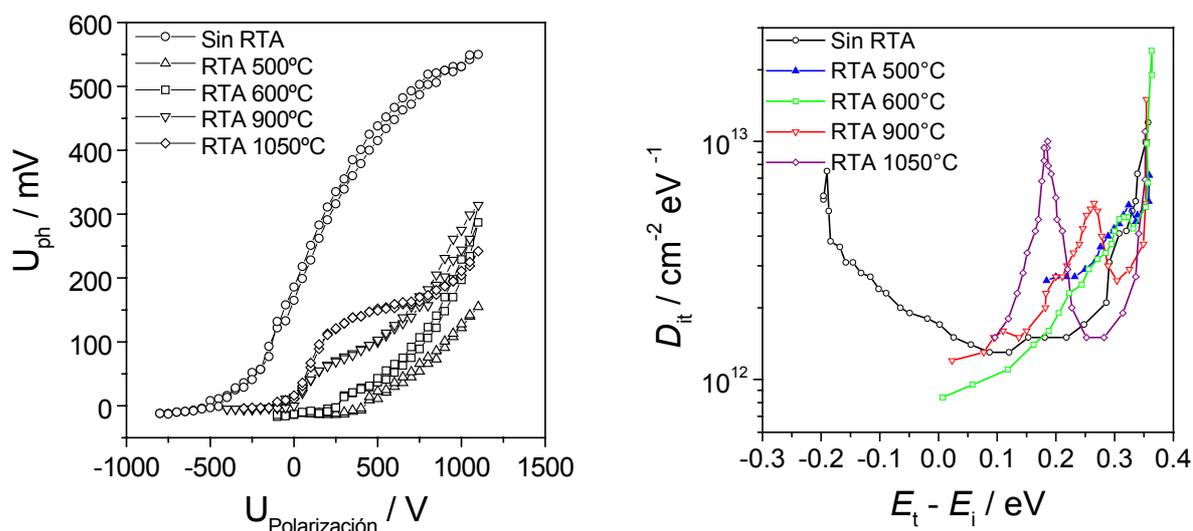


Figura 7.3.9. A la izquierda se representa el fotovoltaje frente a la tensión de polarización para cinco muestras de una serie de láminas de composición casi-estequiométrica ( $R=1.6$ ,  $x=1.43$ ) y tratadas con un proceso de RTA a diferentes temperaturas. En la gráfica de la derecha se encuentran los correspondientes espectros de densidad de centros de captura de carga en la superficie del silicio. Salvo la muestra que no ha recibido tratamiento térmico, las demás presentan puntos de inflexión en la característica  $U_{ph}-V$ , que se traducen en picos en el espectro de  $D_{it}$ . Por ejemplo, la correspondiente a 1050 °C presenta el efecto más acusado, que se observa en un pronunciado cambio de curvatura de la característica  $U_{ph}-V$  en torno a 250 V.

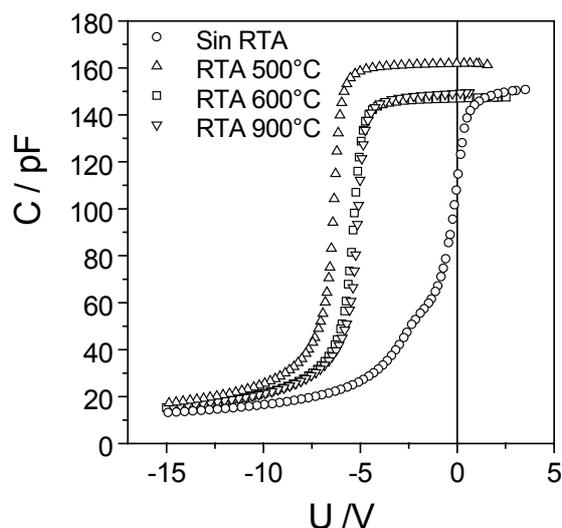


Figura 7.3.10. Capacidad en alta frecuencia (1MHz) frente a polarización para cuatro de las muestras con composición casi-estequiométrica ( $x=1.43$ ,  $R=1.6$ ) analizadas mediante la técnica de SPV en la figura 7.3.9. La medida fue tomada con sonda de mercurio. La muestra recocida a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  no pudo ser medida por tener un tamaño demasiado pequeño para esta técnica. Se observa de nuevo que no se alcanza inversión para polarizaciones negativas, sino que la capacidad disminuye lentamente indicando vaciamiento profundo incompleto.

estequiométrica de elevado espesor resulta imposible determinar el valor exacto del mínimo de  $D_{it}$  a partir de los resultados de tensión superficial, porque como acabamos de ver faltan los valores correspondientes a la mitad inferior del *gap*. La aparición de los picos de  $D_{it}$  y el hecho de que con el rango habitual de tensiones de puerta no se pueda barrer toda la banda de energía prohibida indican que el elevado espesor influye en estas muestras de una forma más negativa que en la serie rica en nitrógeno. Como vimos en el capítulo 3º, mientras que las muestras ricas en nitrógeno no presentaban ninguna cantidad de enlaces Si-H detectables en el espectro de IR, las muestras casi-estequiométricas sí presentaban este tipo de enlace, aunque en menor cantidad que las ricas en silicio. Este tipo de enlace es indicativo de la presencia de enlaces Si-Si en la red, que son centros potenciales generadores de defectos y tensiones, y pueden explicar el efecto especialmente negativo de incrementar el espesor en el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  de esta composición.

#### 7.4. CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN EL $\text{SiN}_x\text{:H}$ . RESISTIVIDAD Y CAMPO DE RUPTURA.

En la figura 6.5.4 del capítulo anterior se compararon las características  $I$ - $V$  en escala lineal y logarítmica de las tres muestras no tratadas con RTA correspondientes a las tres series cuyas propiedades de conducción eléctrica han sido estudiadas. Se observó que cuando la

composición del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  es rica en nitrógeno ( $R=7.5$ ) o casi-estequiométrica ( $R=1.6$ ) la estructura M-N-S presenta una zona de conducción óhmica mucho más extensa que cuando es rica en silicio ( $R=1$ ). También quedaba patente en esta figura los problemas del error de *offset* o cero y de la sensibilidad de la escala, en particular para la medida correspondiente a la muestra con  $R=1.6$ .

Con objeto de averiguar el rango de valores de campo eléctrico para los cuales la conducción responde al modelo de Poole-Frenkel, y si existe conducción por túnel de Fowler-Nordheim para alguna de las muestras, hemos representado los mismos datos de la figura 6.5.4 en la forma  $J/E$  frente a  $\sqrt{E}$  (modelo de Poole-Frenkel o emisión asistida por campo) y  $J/E^2$  frente a  $1/E$  (modelo túnel o de Fowler-Nordheim).<sup>5</sup> En el primer caso se representan los ajustes en la figura 7.4.1, mientras que para el segundo mecanismo de conducción, la figura 7.4.2 muestra que no se produce ni siquiera a campos altos.

En los tres tipos de láminas analizados el mecanismo de conducción de Poole-Frenkel domina en todo el rango de valores del campo eléctrico desde que se acaba la zona óhmica hasta que se produce la ruptura del dieléctrico. Solo en las muestras ricas en nitrógeno parece apreciarse una cierta tendencia a que aparezca el mecanismo de túnel en los últimos puntos de la gráfica 7.4.2 correspondientes a los mayores valores del campo eléctrico, justo antes de que se produzca la ruptura dieléctrica. Pero el intervalo de estos puntos es tan pequeño que no se puede

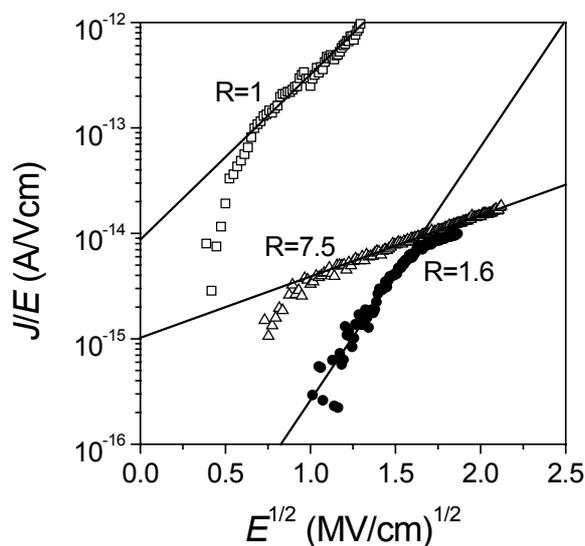


Figura 7.4.1. Densidad de corriente normalizada a campo eléctrico frente a la raíz cuadrada del campo eléctrico para las tres muestras no tratadas con RTA de las series cuyo valor del cociente de flujo de gases durante el depósito se indica en la figura. En esta forma de representación de los datos, el mecanismo de corriente de Poole-Frenkel se manifiesta como una línea recta, cuyo ajuste lineal se ha incluido también en la figura.

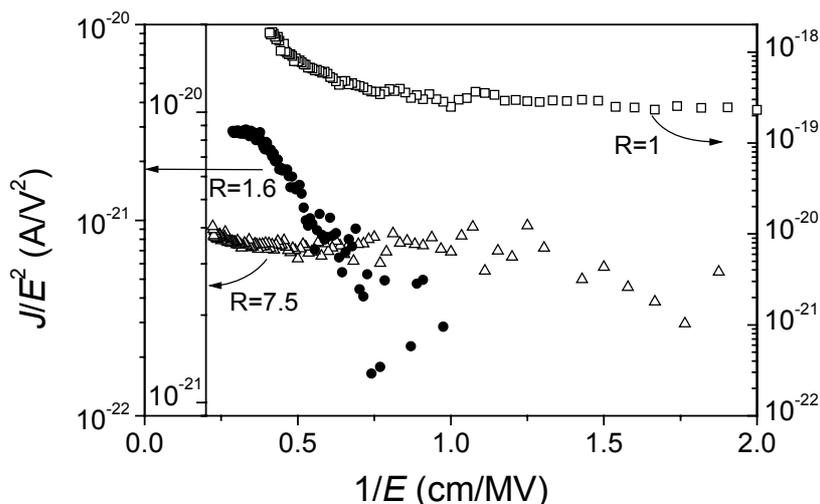


Figura 7.4.2. Densidad de corriente normalizada al cuadrado del campo eléctrico frente a la inversa del campo eléctrico. Los resultados corresponden a las muestras sin recocer de las tres series estudiadas y cuyos valores del parámetro  $R$  se indican en la figura. Se han utilizado tres escalas para poder ver las tres gráficas con la mayor claridad posible. No se puede apreciar una región de conducción por túnel de Fowler-Nordheim en ninguna de ellas, salvo quizá una tendencia a aparecer en el incremento de los últimos puntos de la muestra con  $R=7.5$  (correspondientes a los mayores valores de  $E$ , justo antes de que se produzca la ruptura del dieléctrico y que por tanto no se pueda seguir midiendo).

extraer ninguna conclusión de ellos. Los datos correspondientes a la composición rica en silicio y casi-estequiométrica claramente manifiestan que no hay conducción por túnel. Este resultado era de esperar, puesto que la conducción por el modelo de Fowler-Nordheim requiere un dieléctrico con una banda de energía prohibida completamente libre de estados de defectos y con un espesor muy delgado<sup>6</sup>, condiciones que no se dan en las muestras analizadas aquí.

Las siguientes figuras (7.4.3 y 7.4.4) muestran una comparación entre las características  $I$ - $V$  de las estructuras M-N-S con un dieléctrico de composición  $x=1.43$  (correspondiente a un valor del parámetro  $R$  de 1.6) y que ha sido sometido a procesos de RTA de distintas temperaturas. Las curvas de densidad de corriente frente a campo eléctrico de la figura 7.4.3 indican que hasta 500 °C la región óhmica es prácticamente igual en todos los casos. A partir de esa temperatura la extensión de la zona óhmica de la gráfica se reduce notablemente, especialmente en la muestra recocida a 700 °C. Para muestras sometidas a mayores temperaturas no se puede medir una característica  $I$ - $V$  porque la corriente a través del dieléctrico es muy elevada y desborda la escala del picoamperímetro en cuanto se aumenta un poco la polarización. Las gráficas de la figura 7.4.3 también permiten comparar la evolución de la tensión de ruptura del dieléctrico, definida como el valor del campo eléctrico que provoca un incremento brusco de la corriente, produciendo un desbordamiento de la escala y que por tanto se interrumpa la

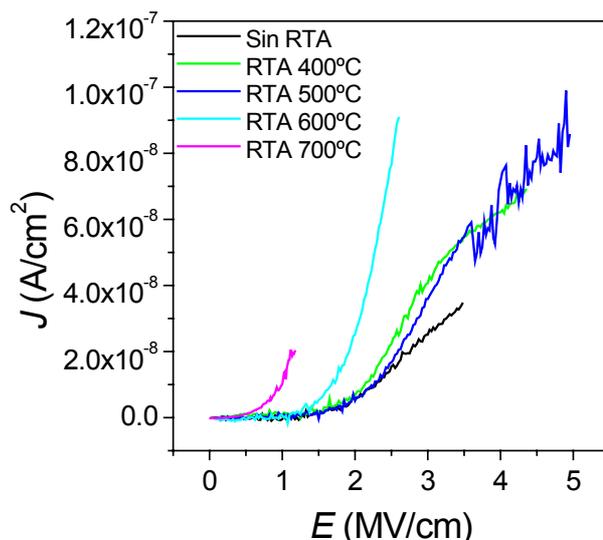


Figura 7.4.3. Gráfica comparativa de la densidad de corriente en función del campo eléctrico para cinco muestras de la serie con composición casi-estequiométrica ( $R=1.6$ ,  $x=1.43$ ) y sometidas a procesos de RTA a diferentes temperaturas hasta 700 °C. Hasta 500 °C la zona óhmica es muy similar y la única mejora que se observa es un aumento de la tensión de ruptura. A partir de esa temperatura disminuyen tanto la extensión de la zona óhmica como el potencial de ruptura.

medida. Esta tensión de ruptura aumenta con la temperatura de RTA en aproximadamente 1 MV/cm hasta 500 °C y disminuye a partir de esa temperatura.

Las gráficas de la figura 7.4.4 corresponden a las mismas curvas que la figura 7.4.3, pero en la representación adecuada para poner de manifiesto el mecanismo de conducción de Poole-Frenkel, es decir, como la densidad de corriente normalizada al campo eléctrico en escala logarítmica frente a la raíz cuadrada del campo eléctrico. En esta representación una dependencia lineal indica un proceso de conducción por emisión de electrones activada por campo. Se

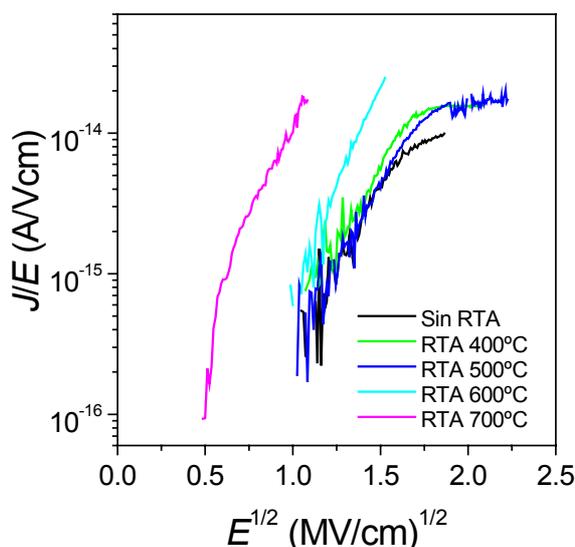


Figura 7.4.4. Representación de Poole-Frenkel de la característica de intensidad de corriente para las mismas cinco muestras de la figura 7.4.3.

observa que este proceso domina en casi todo el rango de tensiones. Hasta la temperatura de 500 °C las curvas presentan un cambio de pendiente para campos eléctricos altos, poco antes de producirse la ruptura del dieléctrico. Según vimos en la figura 7.4.2 este cambio de pendiente se traduce en un aplanamiento de la curva en la representación de Fowler-Nordheim, por lo que no parece que se pueda asociar a un fenómeno de conducción por túnel. En lugar de ello, parece más probable que se deba a una saturación del propio mecanismo de conducción por emisión de electrones.<sup>7</sup>

Para cuantificar la evolución de las curvas de intensidad de corriente frente a la temperatura del proceso de RTA hemos calculado la resistividad a partir de la pendiente de la zona óhmica, y el campo de ruptura a partir del valor de tensión que provoca el incremento brusco de la corriente y el desbordamiento de la escala. En la figura 7.4.5 se representa la resistividad frente a la temperatura de RTA para todas las estructuras M-N-S. Los datos para la composición rica en silicio ( $R=1$ ) pueden estar afectados de un error mayor que en las otras dos series porque la extensión de la zona óhmica de conducción es mucho más reducida. La resistividad mantiene valores relativamente altos (mayores que  $10^{14} \Omega\text{cm}$ ) hasta 600 °C para las composiciones por encima del límite de percolación, deteriorándose a partir de esa temperatura. Los mejores valores se alcanzan en torno a 300–400 °C y son  $4.8 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$  en la serie rica en nitrógeno y  $6 \times 10^{14} \Omega\text{cm}$  para las composiciones casi-estequiométrica y rica en silicio.

La gráfica 7.4.6 incluye los valores del campo de ruptura ( $E_b$ ) frente a la temperatura de

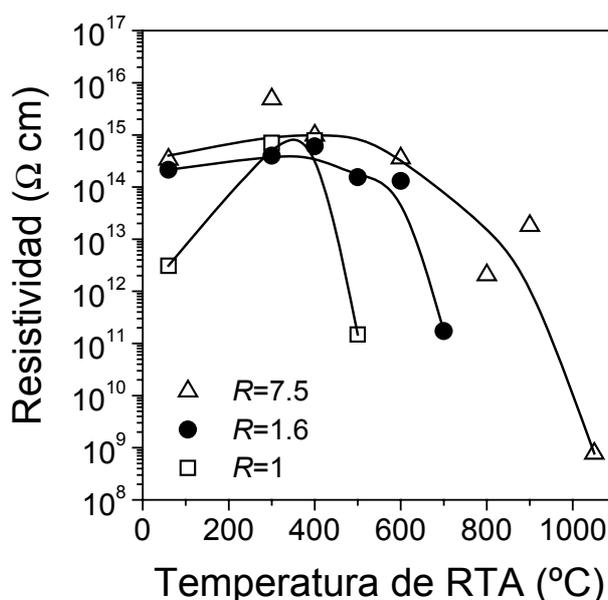


Figura 7.4.5. Resistividad frente a la temperatura de RTA, obtenida a partir del ajuste lineal de la curva  $J$  frente a  $E$  de cada estructura M-N-S en la región óhmica. Los datos para la serie rica en silicio ( $R=1$ ) pueden estar afectados de una incertidumbre mayor que los demás debido a que, como se vio en la figura 6.5.4, su zona óhmica muy reducida.

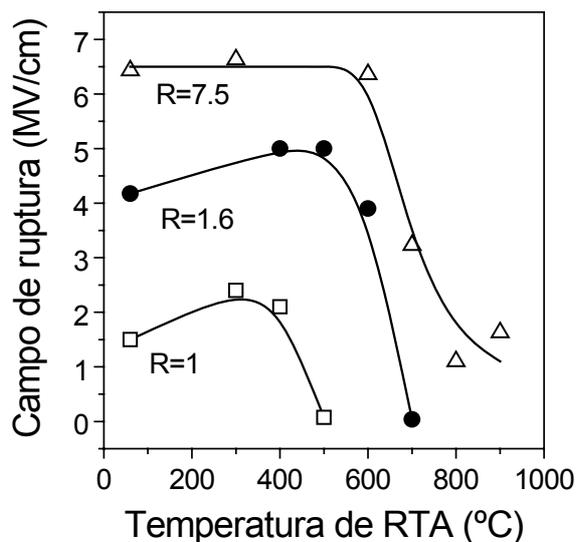


Figura 7.4.6. Campo de ruptura en función de la temperatura de RTA. Al igual que con la resistividad se mantienen valores relativamente altos hasta 600 °C (salvo en la serie rica en silicio).

RTA. Al igual que lo observado con la resistividad, la temperatura de 600 °C marca el límite a partir del cual se produce la rápida degradación del dispositivo. Las muestras de composición rica en silicio y casi-estequiométrica tienen un comportamiento bastante paralelo frente a la temperatura, alcanzando un máximo del campo de ruptura a 300 °C y 500 °C respectivamente. Para la composición rica en nitrógeno no hay variaciones destacables hasta que se inicia el empeoramiento de este parámetro a partir de 600 °C.

## 7.5. DISCUSIÓN.

En este apartado intentaremos relacionar los resultados de las medidas de caracterización eléctrica, tanto de la intercara como de conducción a través del dieléctrico, con los resultados presentados en los capítulos anteriores de este trabajo, es decir, con las medidas de composición, contenido de hidrógeno, densidad de defectos paramagnéticos y propiedades de absorción óptica. De cara a efectuar esta discusión, y con objeto de facilitar la misma, se reproducirán datos previamente presentados en secciones y capítulos anteriores, ordenados según los tres tipos de láminas utilizadas ( $x=1.55$ ,  $x=1.43$  y  $x=0.97$ ). Sin embargo hay que recordar en este momento una importante salvedad, y es que las láminas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  que se han utilizado en las estructuras M-N-S caracterizadas eléctricamente están depositadas a 200 °C, frente a la ausencia de calentamiento intencionado en todas las demás muestras, y tienen un espesor notablemente inferior al de las usadas en las demás caracterizaciones. La diferente temperatura de depósito puede influir notablemente en su contenido de hidrógeno, y el diferente espesor puede

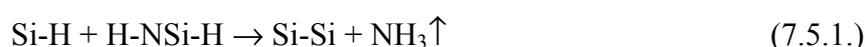
influnciar la tensión interna de la lámina (*estrés*) y por tanto su estructura de defectos. Por eso cualquier posible comparación entre unos resultados y otros está muy matizada y debe reducirse a aspectos puramente cualitativos.

#### 7.5.1. Estructuras con $\text{SiN}_x\text{:H}$ de composición rica en nitrógeno ( $R=7.5$ , $x=1.55$ ).

En la figura 7.5.1 se recuerdan los dos principales resultados obtenidos mediante espectroscopia FTIR para las láminas con  $x=1.55$ . La figura muestra la cantidad de hidrógeno en la red en forma de enlaces N-H (no se detectan enlaces Si-H en las muestras con esta composición) y la anchura a mitad de altura (FWHM) de la banda de absorción Si-N. El hidrógeno comienza a salir rápidamente de la red a partir de 900 °C. Entre 700 °C y 900 °C la disminución del contenido de hidrógeno enlazado es pequeña y esta cantidad no llega a hacerse menor que para la lámina no tratada, mientras que en el rango de temperaturas hasta 700 °C hay un ligero incremento que proviene de la formación de enlaces N-H a partir del hidrógeno no enlazado atrapado en forma molecular o atómica en los huecos de la red.

La anchura a mitad de altura de la banda Si-N proporciona información acerca del grado de desorden estructural de la red, ya que la frecuencia de vibración de los enlaces depende del ángulo de enlace. Por tanto cuanto más amplio sea el rango de ángulos de enlace más ancha es la banda de absorción. Hay un mínimo en el valor del parámetro FWHM a 900 °C, la misma temperatura a la que comienza a tener lugar la pérdida del hidrógeno por debajo del valor de la lámina sin RTA. Hasta esa temperatura la disminución del parámetro FWHM indica un ordenamiento estructural de la red, mientras que a temperaturas más altas la difusión hacia el exterior del hidrógeno produce un daño que se refleja en el aumento del FWHM y la disminución pronunciada en el valor de la resistividad que se observa en la figura 7.4.5.

Tal como se ha comentado varias veces a lo largo de este trabajo, el hidrógeno juega un papel determinante en el control de las propiedades de las láminas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  depositadas por técnicas de plasma. En el apartado 3.4 vimos que la presencia de enlaces Si-H junto con los enlaces N-H en las láminas con una relación nitrógeno a silicio menor o igual que 1.43 hacía posible una reacción de enlaces de la red (ecuación 3.4.2) por la que la lámina pierde cantidades significativas de átomos de nitrógeno e hidrógeno a temperaturas por encima de 600 °C. Esta reacción fue la siguiente:



Sin embargo, en las láminas con un cociente nitrógeno a silicio de 1.55, los enlaces Si-H desaparecen y sólo se detectan enlaces N-H. En este caso la reacción 7.5.1 responsable de la pérdida de nitrógeno no puede ocurrir y las láminas soportan temperaturas de hasta 1050 °C

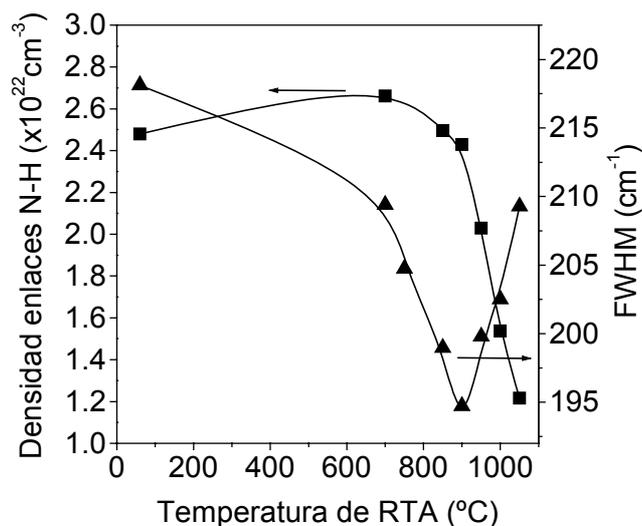


Figura 7.5.1. Gráfica que resume los resultados obtenidos mediante espectroscopia IR en los capítulos 3 y 4 para las láminas de composición rica en nitrógeno ( $R=7.5$ ,  $x=1.55$ ): ■ densidad de enlaces N-H, y ▲ anchura a mitad de altura de la banda de absorción Si-N.

sin que se altere significativamente el contenido de nitrógeno. El hidrógeno comienza a abandonar los enlaces N-H a partir de 900 °C a través del mecanismo explicado en la ecuación 3.4.3 y que reproducimos de nuevo a continuación:



Otros equipos de investigación, en especial el grupo de la Universidad de Carolina del Norte,<sup>8, 9</sup> han encontrado que para las láminas de SiN<sub>x</sub>:H depositadas mediante un proceso de plasma remoto, la pérdida de hidrógeno, que en sus muestras comienza a producirse desde temperaturas bajas de RTA (alrededor de 400 °C) a partir de enlaces N-H y Si-H, va acompañada a temperaturas más altas (alrededor de 900 °C) por una reconstrucción de enlaces Si-N y en consecuencia con una mejora significativa de las propiedades de las láminas. Nuestros resultados con láminas de SiN<sub>x</sub>:H depositadas por ECR difieren en este aspecto: encontramos que las láminas que tienen tanto enlaces Si-H como N-H (aquellas con una relación nitrógeno a silicio menor o igual que 1.43) experimentan la reacción de deshidrogenación 7.5.1 mencionada anteriormente, mientras que para las láminas con  $x=1.55$  la ausencia de grupos Si-H hace imposible la formación de enlaces Si-N cuando el hidrógeno abandona la lámina.

#### A) Temperatura de RTA $T \leq 600$ °C.

A temperaturas por debajo de 600 °C es muy importante el papel que juega el hidrógeno no enlazado,<sup>10</sup> que como resultado de los RTAs forma enlaces tanto con Si como con N en las láminas cuya composición es  $x \leq 1.43$ . En la sección 3.3 se demostró que este efecto es más fuerte

en los enlaces Si-H que en los N-H, lo que puede apreciarse en las figuras 3.3.2 y 3.3.3, siendo el incremento de los enlaces N-H comparativamente pequeño. Hacemos énfasis en la importancia del papel que a temperaturas moderadas desempeña el hidrógeno no enlazado, porque permitirá explicar a continuación los resultados de las medidas eléctricas.

La disminución de la densidad de enlaces no saturados de silicio detectados por ESR (figura 4.4.2) en más de un orden de magnitud para temperaturas de hasta 600 °C en coincidencia con una disminución de la densidad de estados en la intercara (figura 7.2.5) indica que una relajación térmica está teniendo lugar tanto en el interior del material como en la unión entre el aislante y el semiconductor. Al mismo tiempo las figuras 7.2.1 y 7.2.8 muestran que hay una reducción de la tensión de bandas planas y del potencial en el borde de inversión, y también de la capacidad del aislante, indicando una disminución de la carga efectiva en el dieléctrico.

*B) Temperatura de RTA  $600\text{ °C} \leq T \leq 900\text{ °C}$ .*

A temperaturas por encima de 600 °C el funcionamiento de los dispositivos M-N-S se deteriora de forma abrupta, como se comprueba claramente en los valores de resistividad y campo de ruptura que se representaron en las figuras 7.4.5 y 7.4.6, y que se vuelven a incluir a continuación (figura 7.5.2) para compararlos entre sí en una sola gráfica para las muestras que estamos analizando en este subapartado ( $R=7.5$ ). Por otra parte, la densidad de estados en la intercara aumenta rápidamente por encima de esa temperatura y lo mismo ocurre con la densidad

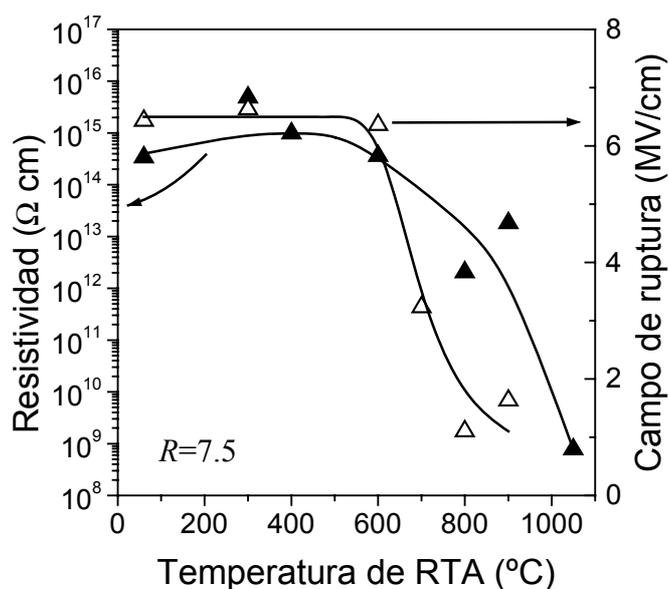


Figura 7.5.2. Comparación entre la resistividad (símbolos cerrados) y el campo de ruptura (símbolos abiertos) para las muestras de composición rica en nitrógeno ( $R=7.5$ ,  $x=1.55$ ).

de enlaces no saturados de silicio, aunque en menor grado. Ambos parámetros han sido representados de nuevo en la figura 7.5.3 con la finalidad de facilitar la comparación. Sin embargo, los resultados de las medidas de FTIR en la figura 7.5.1 no reflejan esta degradación. De hecho la pérdida de hidrógeno a partir de enlaces N-H no tiene lugar hasta los 900 °C, y los valores del parámetro FWHM de la banda Si-N indican que la relajación de la red continúa hasta esa temperatura.

Para explicar los resultados observados en las propiedades eléctricas y en la densidad de defectos de silicio en el rango entre 600 °C y 900 °C hay que hacer notar que tanto  $D_{it}$  como  $N_{db}$  están en un orden de magnitud que no es detectable por espectroscopia infrarroja, por lo que sus variaciones no tendrían ninguna repercusión en el espectro de FTIR. Por tanto parece que aunque la relajación estructural continúa hasta los 900 °C, algunos procesos tienen lugar por encima de 600 °C involucrando al hidrógeno no enlazado o cantidades no detectables de enlaces Si-H, y en consecuencia deteriorando el funcionamiento de los dispositivos M-N-S. Por encima de 600 °C el hidrógeno no enlazado comienza a escaparse de las microcavidades de la red en las que estaba atrapado y al mismo tiempo también se pierde parte del hidrógeno que estaba pasivando defectos de silicio en la intercara entre el sustrato y el  $\text{SiN}_x\text{:H}$ . Si los átomos y moléculas de hidrógeno abandonan las microcavidades, el cociente superficie a volumen de las láminas aumentará, explicando el deterioro de la resistividad y del campo de ruptura. Otro efecto que puede estar involucrado es la ruptura de enlaces débiles Si-Si y Si-N. Existe un modelo de conversión de

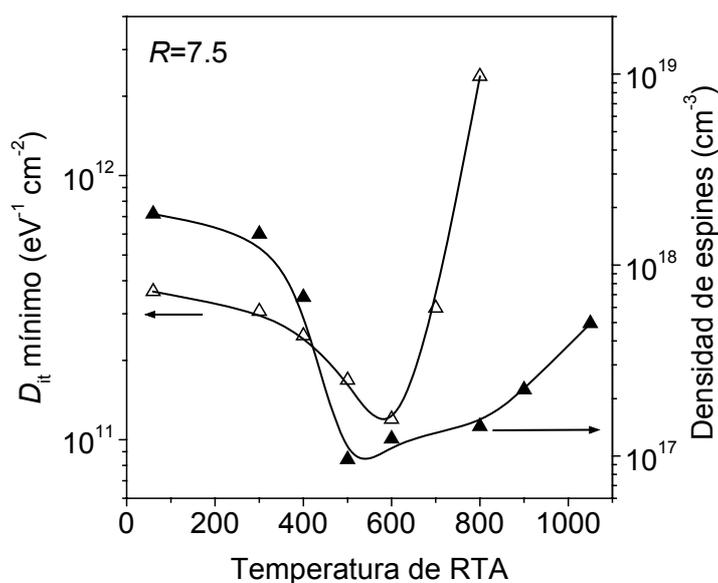


Figura 7.5.3. Comparación entre el mínimo de la densidad de estados en la intercara ( $D_{it}$ ) y la densidad de espines ( $N_{ss}$ ) magnéticamente activos para las muestras de la serie  $R=7.5$ .

enlaces débiles en enlaces no saturados que ha sido bien establecido en materiales amorfos,<sup>11</sup> especialmente en silicio amorfo, donde enlaces débiles Si-Si que constituyen la prolongación de la banda de valencia hacia la región de *gap* se transforman con facilidad en enlaces no saturados cuando la muestra es iluminada o sometida a una activación térmica. En nuestro caso la cantidad de enlaces Si-Si es pequeña porque el cociente nitrógeno a silicio de la lámina es alto ( $x=1.55$ ). De hecho en el apartado 3.4 se explicó cómo en las láminas con valores bajos de  $x$  se produce una reacción de intercambio que involucra enlaces Si-Si, mientras que en las láminas que se estudian en este subapartado esta reacción no se detecta en el espectro de infrarrojo. Sin embargo, la rotura de enlaces Si-Si y Si-N puede tener lugar en una cantidad no detectable por la caracterización infrarroja y sin embargo ser suficiente para justificar el incremento de la densidad de defectos de silicio y contribuir al deterioro de las propiedades eléctricas. Más aún si tenemos en cuenta que el hidrógeno no enlazado va dejando de estar presente conforme se aumenta la temperatura y por tanto deja de estar disponible para pasivar enlaces débiles rotos.

*C) Temperatura de RTA  $T > 900$  °C.*

Por encima de 900 °C el comportamiento de las láminas y de las estructuras M-N-S está claramente determinado por la pérdida del hidrógeno enlazado a nitrógeno, que al no ir acompañada de una reconstrucción con formación de enlaces Si-N, produce un daño a la red que se refleja en los valores de  $\rho$  y FWHM.

Resumiendo, creemos que la principal causa por la que nuestros resultados difieren de los obtenidos usando el proceso de plasma remoto del ya mencionado grupo de la Universidad de Carolina del Norte es la relacionada con el diferente contenido de hidrógeno de las láminas. Usando el proceso de plasma remoto se obtienen láminas con aproximadamente un 30 % de hidrógeno distribuido en enlaces Si-H y N-H. En nuestro caso, usando el método de plasma de ECR tenemos mucho menos contenido de hidrógeno, aproximadamente un 10 %, y en el caso concreto de las láminas de este subapartado sólo se detectan por IR enlaces del hidrógeno con nitrógeno. El mayor contenido de hidrógeno de las láminas producidas por el proceso de plasma remoto les proporciona una flexibilidad adicional respecto a las que tienen menos hidrógeno y hace posible la reconstrucción de enlaces Si-N cuando el hidrógeno se pierde. En nuestro caso, el escaso contenido de hidrógeno tiene como resultado una red menos flexible que es seriamente dañada cuando los enlaces N-H se rompen durante los tratamientos térmicos a temperaturas elevadas, y también cuando a menores temperaturas el hidrógeno no enlazado abandona la lámina junto con la ruptura de enlaces débiles Si-Si y Si-N. Como consecuencia las propiedades eléctricas se deterioran de manera rápida cuando estos procesos ocurren.

7.5.2.  $\text{SiN}_x\text{:H}$  de composición casi-estequiométrica ( $R=1.6$ ,  $x=1.43$ ).

En muchos aspectos los resultados de las medidas eléctricas de las estructuras con láminas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  de composición casi-estequiométrica han sido paralelos a los resultados de la composición rica en nitrógeno. La densidad de estados en la intercara calculada a partir de las curvas  $C-V$  tiene un mínimo en  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , en vez de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  como ocurre para las muestras ricas en nitrógeno, y la curva casi-estática deja de poder medirse a partir del recocido a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  en vez de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . El valor absoluto de la tensión de bandas planas, la tensión umbral, la carga efectiva, y la histéresis de la curva de alta frecuencia son mayores que para el caso  $R=7.5$ , pero la evolución con la temperatura es muy similar. La resistividad y el campo de ruptura son ligeramente inferiores en el caso  $R=1.6$ , y su proceso de degradación a partir de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  es más rápido que en la composición rica en nitrógeno. En la figura 7.5.4 se vuelven a representar ambos parámetros, resistividad y campo de ruptura, en una sola gráfica, de modo que se puede observar mejor el paralelismo existente entre los cambios de ambos con la temperatura de RTA. Los resultados de las medidas SPV quedan al margen de esta discusión porque fueron obtenidos con unas series de muestras que tenían unas características especiales: unas de ellas cortadas con posterioridad al depósito del aislante y por tanto con un daño causado por la tensión del corte, y otras con un espesor elevado que causa también un dieléctrico defectuoso. Por el contrario, las muestras analizadas con medidas de corriente ( $I-V$ ) son las mismas que las estudiadas por  $C-V$ , y se pueden discutir en conjunto.

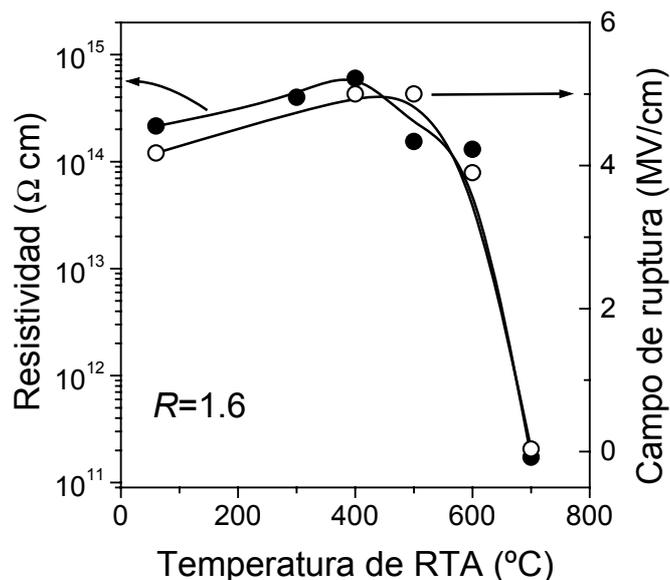


Figura 7.5.4. Comparación entre los cambios de resistividad y campo de ruptura en función de la temperatura de RTA para las muestras realizadas con  $R=1.6$ .

Tanto la composición casi-estequiométrica ( $x=1.43$ ) como la rica en nitrógeno ( $x=1.55$ ) están por encima del límite de percolación de los enlaces Si-Si en la red del nitruro. Sin embargo, vimos en el capítulo 3º que en el primer caso se detectan enlaces Si-H en el espectro de IR mientras que en el segundo no. Los enlaces Si-H indican que cierta cantidad de enlaces Si-Si están también presentes, aunque no lleguen a formar cadenas continuas extendidas a lo largo de la red (caso de composiciones por debajo del límite de percolación) ni *clusters* o agrupaciones que son típicas de las composiciones muy cercanas a ese límite. En la figura 7.5.5 hemos resumido los resultados que se presentaron en el capítulo 3º relativos a este tipo de láminas (depositadas con  $R=1.6$ ). Estos resultados fueron los que condujeron a proponer la reacción 3.4.2 (repetida en este capítulo como ecuación 7.5.2) para justificar la pérdida de hidrógeno y nitrógeno observada en estas láminas por encima de 700 °C.

Los enlaces Si-Si y Si-H son potenciales generadores de defectos; los primeros porque son enlaces débiles que se rompen con facilidad, y los segundos porque dan lugar a orbitales de Si no saturados cuando se produce la deshidrogenación. Otros posibles centros de captura de carga son los enlaces por puente de hidrógeno, en los que pueden participar tanto grupos N-H como Si-H. Generalmente se acepta que el principal defecto asociado con la estructura del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  es el enlace no saturado de silicio,<sup>12, 13</sup> y que en la intercara o superficie del substrato es el centro  $P_b$ , consistente en un átomo de silicio de la superficie de la oblea enlazado a tres átomos de ésta y con el cuarto orbital orientado hacia el dieléctrico y sin enlazar.<sup>14-17</sup> Aún cuando se consiga reducir al mínimo la densidad de defectos en la intercara

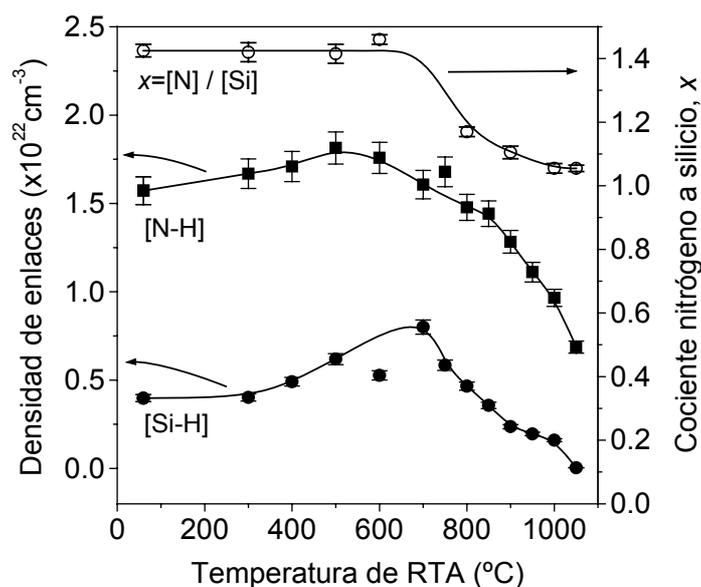


Figura 7.5.5. Resumen de los resultados básicos sobre composición presentados en el capítulo 3º para el tipo de láminas depositadas con  $R=1.6$ . Los símbolos oscuros representan el contenido de hidrógeno en enlaces Si-H y N-H, mientras que los símbolos claros son el cociente nitrógeno a silicio determinado por RBS/EDX.

siempre queda un continuo de fondo con forma de “U” y atribuido a menudo a niveles localizados de las colas de las bandas. Los centros  $P_b$  serían responsables de dos picos en la densidad de estados, situados a  $E_v+0.3$  y  $E_v+0.8$  eV, aunque su amplitud se extiende hacia la zona del centro del *gap*. En la figura 7.5.6 se ha representado el valor del mínimo de la distribución de estados en el *gap* en la región de la intercara junto con la densidad de centros de defectos (espines en estado paramagnético) para las muestras de esta composición. La densidad de espines en enlaces no saturados de silicio fue determinada en el capítulo 4º mediante resonancia de espín electrónico (figura 4.4.2) mientras que la densidad de defectos en la intercara proviene de las medidas  $C-V$  presentadas en este capítulo (figura 7.2.5).

La presencia de defectos provocados por los enlaces Si-H y Si-Si permite explicar por qué las propiedades eléctricas (resistividad y campo de ruptura) son ligeramente peores que en el caso  $R=7.5$ . La densidad de defectos en la intercara, sin embargo, por consistir en centros de la superficie del silicio y depender de la unión de éste con el nitruro (y no del interior o volumen del  $\text{SiN}_x\text{:H}$ ), no presenta significativas diferencias entre ambos casos en las estructuras no recocidas. La diferencia aparece en la temperatura a la que la intercara experimenta su mayor relajación (mínimo de  $D_{it}$ ). A partir de esa temperatura la densidad de centros en el *gap* de la superficie del silicio comienza a aumentar debido probablemente a las reacciones de intercambio y efusión del hidrógeno. A causa de la presencia de los enlaces Si-H estas reacciones comienzan a temperaturas menores que en las muestras ricas en nitrógeno. Por ejemplo, en la figura 7.5.5 vemos que la densidad de enlaces N-H empieza a disminuir a

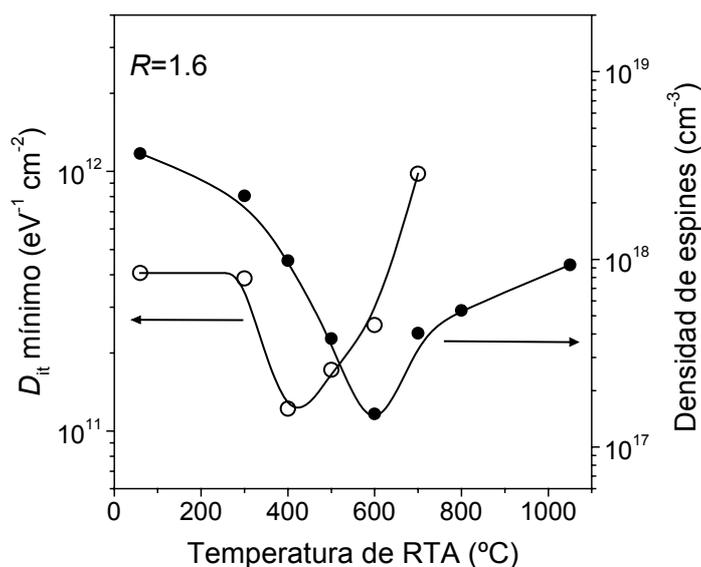


Figura 7.5.6. Comparación entre la densidad de defectos en la intercara ( $D_{it}$ ) y la densidad de enlaces no saturados de silicio con espín en estado paramagnético ( $N_{ss}$ ) para las muestras de composición casi-estequiométrica ( $R=1.6$ ).

partir de 500 °C, indicando que la reacción 3.4.1 de intercambio con enlaces Si-H empieza a predominar sobre la reacción de incorporación del hidrógeno a partir de los átomos (H) o moléculas (H<sub>2</sub>) no enlazados atrapados en microcavidades. Parece razonable suponer por tanto que a partir de esta temperatura comienza también la efusión del hidrógeno no enlazado restante, y que al igual que en el caso  $R=7.5$  analizado en el apartado anterior, éste sea el mecanismo causante del inicio de la degradación de la intercara.

### 7.5.3. $\text{SiN}_x\text{:H}$ de composición rica en silicio ( $R=1$ , $x=0.97$ ).

Estas láminas presentan un comportamiento marcadamente diferente a las analizadas en los dos apartados anteriores. No hay un efecto de relajación de la intercara en los procesos de RTA que permita hablar de una temperatura óptima. En su lugar, la densidad de estados aumenta ligeramente y de manera continua hasta que deja de ser posible medir la capacidad casi-estática a partir de 500 °C a causa de las corrientes de pérdidas a través del dieléctrico. Los parámetros indicativos de la densidad de carga en el  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , tales como la tensión de bandas planas, la tensión umbral, la carga efectiva y la histéresis de la curva  $C-V$ , sí siguen la misma tendencia general que los otros dos tipos de muestras, es decir, hay una desaparición progresiva de la carga efectiva y del intercambio de carga con el semiconductor. Por otra parte, la conducción eléctrica a través del dieléctrico es muy elevada, hasta el punto de que la región óhmica es muy reducida y resulta difícil definir una resistividad. La corriente aumenta rápidamente ya para campos pequeños y se establece un mecanismo de conducción de Poole-Frenkel (figura 7.4.1). La ruptura del dieléctrico se produce en valores del campo eléctrico mucho menores que en los otros dos casos analizados.

El diferente comportamiento del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  de esta composición ya se había puesto de manifiesto al analizar en capítulos anteriores otras propiedades. Estas muestras no experimentaban el proceso de relajación que conducía a una disminución de la densidad de enlaces no saturados de silicio en estado paramagnético hasta la temperatura de 600 °C (figura 4.4.2), ni una disminución de la anchura de la principal banda de absorción en el IR (la correspondiente a los enlaces Si-N) en ese mismo rango de temperaturas (figura 4.2.2). En la figura 7.5.7 se han vuelto a reproducir ambos parámetros, conjuntamente con la densidad de estados en la intercara ( $D_{it}$ ).

Las inferiores características eléctricas del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  de esta composición están relacionadas, al igual que en el caso  $R=1.6$ , con los enlaces Si-H y Si-Si.<sup>18, 19</sup> En la composición correspondiente a  $R=1$  ( $x=0.97$ ) no sólo hay enlaces Si-H, sino que estos predominan sobre los N-H, y los enlaces Si-Si no sólo están presentes, sino que además, por

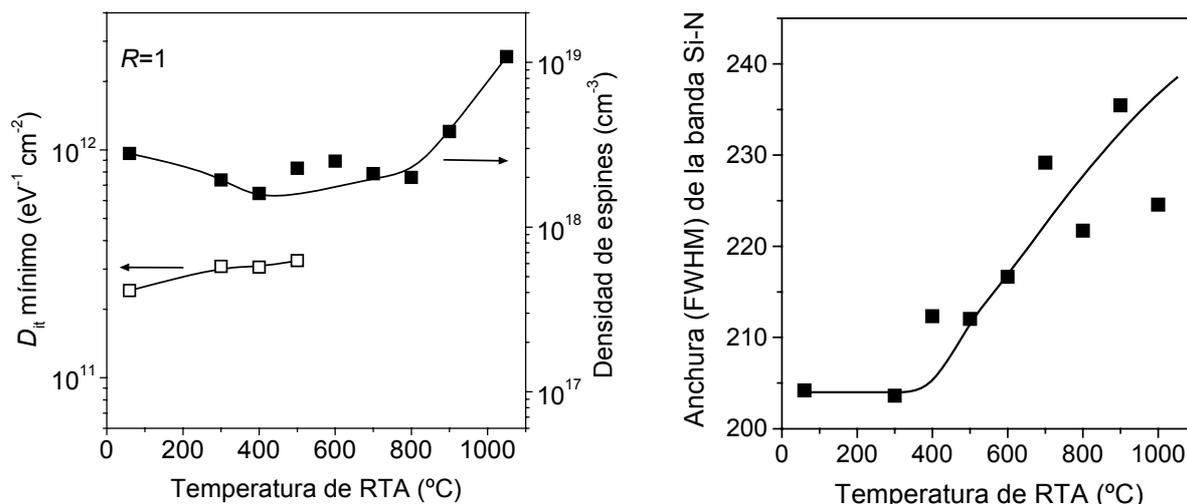


Figura 7.5.7. Conjunto de parámetros de las muestras realizadas con  $R=1$  que demuestran la ausencia de una relajación significativa de la red y de la intercara en este tipo de muestras. A la izquierda se ha representado el mínimo de la distribución de estados en la intercara y la densidad de espines detectados por ESR, mientras que a la derecha se reproduce la gráfica de la anchura de la banda de absorción en el infrarrojo correspondiente a los enlaces Si-N.

ser el valor de  $x$  inferior al límite de percolación, forman cadenas continuas que se expanden por toda la red del nitruro. Estas cadenas confieren una considerable rigidez estructural a la red debido al elevado número de coordinación del Si. La rigidez de estas láminas se refleja en un mayor *estrés* mecánico o tensión, que hace imposible crecer elevados espesores sin que se produzca una pérdida de adherencia, y es la responsable de que la intercara con el silicio no experimente ninguna relajación con los procesos de RTA (no hay una reestructuración de enlaces en la intercara que permita una disminución de los centros  $P_b$ ).

#### A) Temperatura de RTA $T \leq 400$ $^{\circ}\text{C}$ .

A las temperaturas de RTA más bajas (300 y 400  $^{\circ}\text{C}$ ) el fenómeno que predomina es la formación de enlaces Si-H y N-H a partir del hidrógeno que estaba atrapado y sin formar enlaces en las microcavidades de la red. Los datos de contenido de hidrógeno y composición correspondientes a esta serie de láminas se reproducen en la figura 7.5.8 para facilitar la discusión. Sin embargo, ni el parámetro  $D_{it}$  ni la anchura de la banda Si-N de absorción en el IR reflejan que esta formación de enlaces tenga un efecto beneficioso para la lámina. Sólo la densidad de espines paramagnéticamente activos experimenta una ligera disminución, que aún así es mucho menos significativa que la que tenía lugar en las láminas de composición casi-estequiométrica y rica en nitrógeno (figuras 7.5.6 y 7.5.3 respectivamente).

#### B) Temperatura de RTA $T \geq 400$ $^{\circ}\text{C}$ .

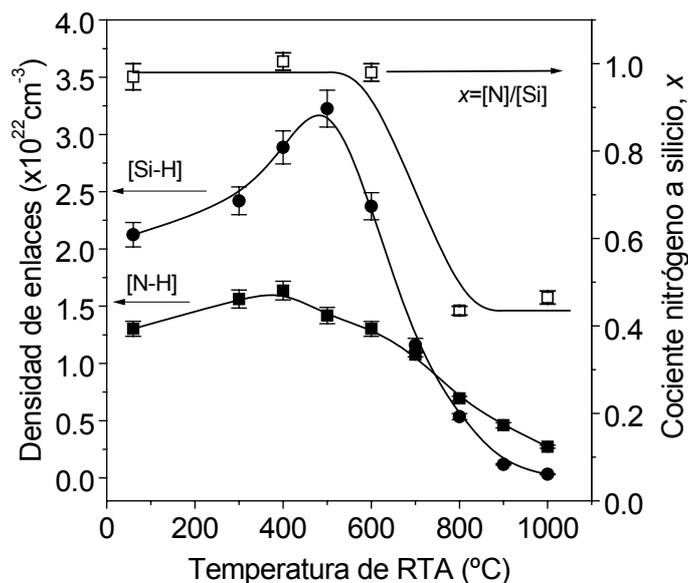


Figura 7.5.8. Resumen de los datos de composición para las muestras depositadas con un cociente de flujos de los gases precursores  $R=1$ . Los símbolos oscuros corresponden a la densidad de enlaces del hidrógeno a silicio y a nitrógeno, y los símbolos claros son el cociente de nitrógeno a silicio en la lámina.

Desde 400  $^{\circ}\text{C}$  empieza a disminuir la densidad de enlaces N-H, indicando que el proceso de intercambio de hidrógeno de la reacción 3.4.1 empieza a predominar sobre las reacciones de incorporación del hidrógeno no enlazado. Por tanto es probable que a partir de esta temperatura el hidrógeno no enlazado restante comience a escapar de la lámina. Es bien conocido<sup>20</sup> que los procesos de migración de hidrógeno a través de la red abren caminos de conducción a través de ella debido a la formación de *clusters* o grupos de enlaces Si-Si en las microcavidades que quedan vacías. La formación de estos *clusters* produce una reducción local de la banda de energía prohibida.<sup>21</sup> Cuando regiones con un *gap* reducido conectan los electrodos se crean canales locales de conducción de corriente. Precisamente la densidad de enlaces Si-H empieza a disminuir desde 500  $^{\circ}\text{C}$ , la misma temperatura a partir de la cual las corrientes de pérdidas hacen que deje de ser posible medir tanto la capacidad casi-estática como la característica  $I$ - $V$ .

## 7.6. CONCLUSIONES.

A la vista de los resultados resulta claro que la principal conclusión que se obtiene es que las condiciones más adecuadas para la fabricación de estructuras M-N-S son las que resultan de un  $\text{SiN}_x\text{:H}$  de composición rica en nitrógeno y con un proceso de RTA posterior al depósito a una temperatura intermedia, es decir:

- )  $R = 7.5$
- )  $T_{\text{RTA}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Los valores de la densidad de defectos en la intercara ( $D_{it}$ ), carga efectiva en el dieléctrico, resistividad, y campo de ruptura que se han obtenido de esta manera son similares a los mejores resultados que se encuentran en la literatura para el SiN<sub>x</sub>:H, así como también la densidad de espines que puede ser detectada por ESR. Estos valores son:

$$D_{it,min} = 1.2 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2} (T_{RTA} = 600 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$N_{ss} = 9.58 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} (T_{RTA} = 500 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\rho = 4.84 \times 10^{15} \text{ } \Omega \text{ cm} (T_{RTA} = 300 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$E_B = 6.63 \text{ MV/cm} (T_{RTA} = 300 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$Q_{ef} = 7.31 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2 (T_{RTA} = 800 \text{ }^\circ\text{C})$$

Otros autores han empleado diversos procedimientos para mejorar estos parámetros aún más, de modo que puedan llegar a ser comparables a los del óxido de silicio térmico y por tanto puedan ofrecer una alternativa a éste para la tecnología del silicio y un camino para el desarrollo de la tecnología de efecto campo sobre semiconductores compuestos, particularmente GaAs e InP. El depósito de dieléctricos sobre estos semiconductores se encuentra limitado por una intercara muy defectuosa que causa la fijación del nivel de Fermi. El origen de estos defectos ha sido objeto de numerosos modelos, comenzando por el modelo unificado de defectos de Spicer *et al*,<sup>22</sup> en el que se propone que son debidos a vacantes superficiales de alguno de los dos elementos del semiconductor, siguiendo con el modelo de la función de trabajo efectiva de Woodall y Freeouf,<sup>23</sup> en el que la fijación del nivel de Fermi en una posición energética determinada se explica en base a las funciones de trabajo de *microclusters* o agrupaciones de una o más fases en la superficie, y culminando con los extensos trabajos del grupo de H. Hasegawa, que propusieron el modelo de desorden superficial<sup>24</sup> según el cual existían dos tipos de desorden en la intercara: el causado por defectos puntuales como vacantes y el causado por variaciones aleatorias de ángulos y longitudes de enlace. El modelo de desorden superficial de Hasegawa fue luego generalizado al modelo de estados en el *gap* inducidos por desorden<sup>25-29</sup> para dar cuenta del nuevo descubrimiento de que la localización en energía del mínimo de la densidad de estados en la intercara de la unión aislante-semiconductor, y la posición de fijación del nivel de Fermi en la intercara metal-semiconductor, coinciden, y ambos se encuentran en la misma posición respecto al nivel de energía del vacío en los principales semiconductores de coordinación tetraédrica. Aprovechando este modelo se desarrolló la idea de evitar el desorden superficial inducido por el depósito del dieléctrico mediante el crecimiento de una capa interfacial de

control extremadamente delgada consistente en Si epitaxial que crece de manera pseudomórfica sobre los semiconductores compuestos.<sup>30-32</sup> Esta misma idea de la pasivación superficial fue recogida y desarrollada por el grupo de Morcoc,<sup>33-38</sup> consiguiendo resultados excelentes tanto sobre GaAs como sobre Si, en este último caso prácticamente igualando las propiedades del óxido térmico.<sup>36,37</sup>

Además de la idea de la capa pseudomórfica de control de la intercara, se han desarrollado otras técnicas que han avanzado notablemente la calidad de las intercara de los dieléctricos depositados por métodos de plasma. En el caso del InP cabe destacar la pasivación superficial que se ha logrado con tratamientos de la superficie, tanto químicos como de plasma, entre los que podemos mencionar los basados en compuestos que contengan azufre,<sup>39-43</sup> los que aprovechan la flexibilidad de los óxidos anódicos,<sup>44</sup> y los que utilizan una composición del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  rica en nitrógeno para pasivar vacantes de fósforo mediante nitrógeno.<sup>45,46</sup> Por el contrario, en el caso de la tecnología de silicio parece que un exceso de nitrógeno en la superficie puede ser perjudicial debido a que los enlaces N-H pueden atrapar huecos y dejar enlaces no saturados de silicio (centros  $P_b$ ).<sup>47-50</sup> Sin embargo, otros autores que han encontrado sus mejores resultados para muestras ricas en nitrógeno atribuyen estos a la nitrificación de la superficie.<sup>51</sup> En el caso del Si hay que destacar, como ya se ha hecho en el apartado 7.5.1, al grupo de G. Lucovsky en la Universidad de Carolina del Norte. La técnica seguida por este grupo para resolver el problema de la elevada densidad de estados en la intercara causada por el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  ha seguido dos direcciones: por un lado la realización de estructuras compuestas óxido-nitruro u óxido-nitruro-óxido en las que el óxido forma la intercara con el silicio y el nitruro el grueso o volumen de la capa dieléctrica,<sup>49,52-56</sup> y por otro lado la nitrificación de la intercara óxido-silicio, en la que las primeras capas de óxido son formadas por un proceso de oxidación asistida por plasma y el resto depositado por CVD activado por plasma remoto.<sup>56-60</sup> Siguiendo estas técnicas los autores logran densidades de defectos en el rango de  $10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$  y demuestran la viabilidad del proceso para su aplicación a transistores MISFET.<sup>49, 52-54, 57, 59, 60</sup>

En este contexto de la principal literatura que ha sido publicada sobre el tema, hay que tener en cuenta que las capas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$  que se han utilizado en las estructuras M-N-S analizadas en este capítulo fueron depositadas directamente sobre el silicio sin ningún tipo de pasivación ni capa intermedia. Por eso no se alcanzan unas densidades de defectos tan bajas como las conseguidas por los grupos de Lucovsky y Morkoc. Si comparamos los resultados con los de otros grupos que han estudiado el problema en las mismas condiciones encontramos que son muy similares. En concreto destacan los trabajos del grupo de Agius,<sup>2,</sup>

<sup>61</sup>, <sup>62</sup> que mediante una técnica de ECR distribuido logran una densidad de defectos en la intercara de  $6 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , una resistividad de  $10^{16} \Omega \text{ cm}$  y un campo de ruptura de 3.65 MV/cm, y el del grupo de Landheer,<sup>51</sup> que consigue un mínimo de  $D_{it}$  en  $5 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  (en un caso puntual, estando sus valores más habituales en el orden de  $10^{11}$ ) y un campo de ruptura mayor de 9 MV/cm.

De todos los grupos mencionados, los de Morkoc, Agius y Landheer emplean técnicas de ECR usando como gases precursores silano y nitrógeno molecular, mientras que el de Lucovsky usa una técnica de plasma remoto que comparte muchas características con el ECR y emplea amoniaco como gas precursor de nitrógeno. Los sistemas de ECR de Morkoc y Agius se caracterizan por tener varios imanes: dos imanes en configuración de espejo magnético en el caso de Morkoc y muchos imanes distribuidos en el caso de Agius. El sistema de Landheer por el contrario es similar al usado por nosotros, en el sentido de que utiliza un solo imán y por tanto el campo magnético tiene configuración de playa magnética. Cada uno de estos grupos utiliza diversos procedimientos para reducir la densidad de estados en la intercara dentro del rango de  $10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , principalmente basándose en los tratamientos de recocido. Morkoc encuentra que la temperatura óptima de recocido es de 500 °C, mientras que para Agius es de 450 °C. Landheer eleva la temperatura durante el depósito hasta 300 °C, haciendo luego un recocido de postmetalización a 380 °C, y logra los mejores resultados reduciendo la presión durante el depósito. Lucovsky es el único para el que las temperaturas óptimas de recocido están en el orden de 900 °C, y como se ha explicado en la sección 7.5.1 creemos que ello es debido al elevado contenido de hidrógeno que resulta de la utilización de  $\text{NH}_3$  en vez de  $\text{N}_2$  como precursor de nitrógeno. En el estudio presentado en esta tesis hemos realizado una aportación más completa que lo publicado hasta la fecha al añadir datos de ESR y FTIR y relacionarlos con la caracterización eléctrica de las estructuras M-N-S, además de estudiar la composición del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  por RBS/EDX y ERDA, y sus propiedades de absorción óptica por espectroscopia óptica en el UV-VIS-NIR.

Este capítulo ha pretendido por tanto completar el estudio del  $\text{SiN}_x\text{:H}$  realizado en los capítulos 3º, 4º y 5º con algunos datos sobre sus propiedades eléctricas y de su intercara con el Si, de cara a su posible aplicación en dispositivos de efecto campo. Hemos visto que los resultados son en general consistentes con los de las propiedades ópticas y estructurales, y están en consonancia con los que se pueden encontrar en la literatura publicada. La aportación más interesante que se ha derivado de este estudio ha sido la relación encontrada entre la evolución del contenido de hidrógeno con la temperatura de los procesos de RTA y las alteraciones de todos los demás parámetros, relación que depende además de la forma en

como este hidrógeno se enlaza en la lámina según la composición de ésta durante su crecimiento.

## REFERENCIAS.

- <sup>1</sup> E. H. Nicollian y J. R. Brews, "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology", John Wiley & Sons, Nueva York, 1982.
- <sup>2</sup> M. C. Hugon, F. Delmotte, B. Agius, y J. L. Courant, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 3143 (1997).
- <sup>3</sup> D. S. L. Mui, J. Reed, D. Biswas, y H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **72**, 553 (1992).
- <sup>4</sup> H. Matsuura, M. Yoshimoto, y H. Matsunami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 2614 (1996).
- <sup>5</sup> M. Tao, D. Park, N. Mohammad, D. Li, A. E. Botchkerav, y H. Morkoc, *Philos. Mag. B* **73**, 723 (1996).
- <sup>6</sup> H. Y. Yang, H. Niimi, y G. Lucovsky, *J. Appl. Phys.* **83**, 2327 (1998).
- <sup>7</sup> Y. C. Park, W. B. Jackson, D. L. Smith, y N. M. Johnson, *J. Appl. Phys.* **74**, 381 (1993).
- <sup>8</sup> Z. Lu, P. Santos-Filho, G. Stevens, M. J. Williams, y G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 607 (1995).
- <sup>9</sup> Z. Lu, S. S. He, Y. Ma, y G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids* **187**, 340 (1995).
- <sup>10</sup> F. L. Martínez, I. Mártil, G. González-Díaz, B. Selle e I. Sieber, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 523 (1998).
- <sup>11</sup> M. Stutzman, *Philos. Mag. B* **60**, 531 (1989).
- <sup>12</sup> J. Robertson, *Philos. Mag. B* **69**, 307 (1994).
- <sup>13</sup> D. Jousse, J. Kanicki, y J. H. Stathis, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1043 (1989).
- <sup>14</sup> E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, M. E. Rueckel, P. J. Caplan, N. M. Johnson, y D. K. Biegelsen, *J. Appl. Phys.* **56**, 2844 (1984).
- <sup>15</sup> A. Stesmans, *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 1000 (1989).
- <sup>16</sup> P. M. Lenahan y J. F. Conley, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 2134 (1998).
- <sup>17</sup> C. R. Helms y E. H. Poindexter, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 791 (1994).
- <sup>18</sup> S. N. Mohammad, M. Tao, D. G. Park, A. E. Botchkarev, D. Li, y H. Morkoc, *Philos. Mag. B* **73**, 817 (1996).
- <sup>19</sup> D. G. Park, M. Tao, E. Botchkarev, Z. Fan, Z. Wang, S. N. Mohammad, A. R. Heyd, y S. A. Alterovitz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2674 (1996).
- <sup>20</sup> Y. Roizin, *J. Non-Cryst. Solids* **137-138**, 61 (1991).
- <sup>21</sup> J. Robertson, *Philos. Mag.* **63**, 47 (1991).
- <sup>22</sup> W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath, y C. Y. Su, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 1019 (1980).
- <sup>23</sup> J. M. Woodall y J. L. Freeouf, *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 794 (1981).
- <sup>24</sup> H. Hasegawa y T. Sawada, *Thin Solid Films* **103**, 119 (1983).
- <sup>25</sup> H. Hasegawa y H. Ohno, *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**, 1130 (1986).
- <sup>26</sup> H. Hasegawa, L. He, H. Ohno, T. Sawada, T. Haga, Y. Abe, y H. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 1097 (1987).
- <sup>27</sup> L. He, H. Hasegawa, T. Sawada, y H. Ohno, *J. Appl. Phys.* **63**, 2120 (1988).
- <sup>28</sup> L. He, H. Hasegawa, T. Sawada, y H. Ohno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 512 (1988).
- <sup>29</sup> T. Hashizume, H. Hasegawa, R. Riemenschneider, y H. L. Hartnagel, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 727 (1994).
- <sup>30</sup> H. Hasegawa, M. Akazawa, H. Ishii, y K. Matsuzaki, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 870 (1989).
- <sup>31</sup> H. Hasegawa, SPIE Vol. 1144, "Indium Phosphide and Related Materials of Advanced Electronic and Optical Devices", 1989.

- <sup>32</sup> H. Hasegawa, M. Akazawa, H. Ishii, A. Uraie, H. Iwadate, y E. Ohue, *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 867 (1990).
- <sup>33</sup> D. G. Park, Z. Chen, D. M. Diatezua, Z. Wang, A. Rockett, H. Morcoc, y S. A. Alterovitz, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1263 (1997).
- <sup>34</sup> D. S. L. Mui, Z. Wang, y H. Morkoc, *Thin Solid Films* **231**, 107 (1993).
- <sup>35</sup> D. G. Park, Z. Chen, A. Botchkarev, S. N. Mohammad, y H. Morkoc, *Philos. Mag. B* **74**, 219 (1996).
- <sup>36</sup> D. S. L. Mui, S. F. Fang, y H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1887 (1991).
- <sup>37</sup> D. S. L. Mui, H. Liaw, A. L. Demirel, S. Strite, y H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2847 (1991).
- <sup>38</sup> D. G. Park, J. C. Reed, y H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1210 (1997).
- <sup>39</sup> R. W. M. Kwok, W. M. Lau, D. Landheer, y S. Ingrej, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 990 (1993).
- <sup>40</sup> D. Landheer, G. H. Yousefi, J. B. Webb, R. W. M. Kwok, y W. M. Lau, *J. Appl. Phys.* **75**, 3516 (1994).
- <sup>41</sup> A. Kapila, X. Si, y V. Malhotra, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2259 (1993).
- <sup>42</sup> A. Kapila y V. Malhotra, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1009 (1993).
- <sup>43</sup> C. S. Sundaraman, P. Milhelich, R. A. Masut, y J. F. Curri, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2279 (1994).
- <sup>44</sup> V. Devnath, K. N. Bhat, y P. R. S. Rao, *IEEE Electron Device Lett.* **18**, 114 (1997).
- <sup>45</sup> S. García, I. Mártil, G. González-Díaz, E. Castán, S. Dueñas, y M. Fernández, *J. Appl. Phys.* **83**, 600 (1998).
- <sup>46</sup> S. García, I. Mártil, G. González-Díaz, y M. Fernández, *Semicond. Sci. Technol.* **12** 1650 (1997).
- <sup>47</sup> Z. Jing, G. Lucovsky, y J. L. Whitten, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 1613 (1995).
- <sup>48</sup> G. Lucovsky, Z. Jing, y D. R. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2832 (1996).
- <sup>49</sup> Y. Ma, T. Yasuda, y G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 952 (1993).
- <sup>50</sup> S. García, I. Mártil, G. González-Díaz, E. Castán, S. Dueñas, y M. Fernández, *J. Appl. Phys.* **83**, 332 (1998).
- <sup>51</sup> D. Landheer, K. Rajesh, D. Masson, J. E. Hulse, G. I. Sproule, y T. Quance, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2931 (1998).
- <sup>52</sup> C. G. Parker, G. Lucovsky, y J. R. Hauser, *IEEE Electron Device Lett.* **19**, 106 (1998).
- <sup>53</sup> Y. Ma, T. Yasuda, y G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, 1533 (1993).
- <sup>54</sup> Y. Ma, T. Yasuda, y G. Lucovsky, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2226 (1994).
- <sup>55</sup> G. Lucovsky, Y. Wu, H. Niimi, V. Misra, y J. C. Phillips, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2005 (1999).
- <sup>56</sup> G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1340 (1999).
- <sup>57</sup> D. R. Lee, C. G. Parker, J. Hauser, y G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 1788 (1995).
- <sup>58</sup> G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 356 (1998).
- <sup>59</sup> G. Lucovsky, H. Niimi, Y. Wu, C. R. Parker, y J. R. Hauser, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1721 (1998).
- <sup>60</sup> D. R. Lee, G. Lucovsky, M. S. Denker, y C. Magee, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1671 (1995).
- <sup>61</sup> F. Delmotte, M. C. Hugon, B. Agius, y J. L. Courant, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 1919 (1997).
- <sup>62</sup> S. Sitbon, M. C. Hugon, B. Agius, F. Abel, J. L. Courant, y M. Puech, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 2900 (1995).

## ***CONCLUSIONES FINALES***

La composición, estructura de enlaces, estructura de defectos, propiedades de absorción óptica y características eléctricas del nitruro de silicio amorfo hidrogenado ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) en forma de lámina delgada han sido estudiadas en función de la temperatura de los procesos de recocido térmico rápido posteriores al crecimiento de la lámina. La combinación de técnicas muy diversas de caracterización nos ha permitido observar fenómenos fisico-químicos de interés que tienen lugar en este material en función de la temperatura. Si bien algunos de estos fenómenos ya habían sido investigados en la literatura científica publicada sobre el  $\text{SiN}_x\text{:H}$ , la forma en que han sido abordados aquí constituye una aportación significativa, ya que permite formular conclusiones basadas en hechos experimentales para explicar los resultados obtenidos. Además, algunos de estos estudios han sido en sí mismos novedosos, notablemente la exploración de la potencialidad del ERDA de iones pesados para la determinación de las concentraciones atómicas de todos los elementos presentes en la muestra (la mayor parte de los trabajos publicados sobre la aplicación del ERDA al  $\text{SiN}_x\text{:H}$  utilizan iones ligeros, concretamente  $\text{He}^+$ , lo que limita esta técnica a la detección del contenido de hidrógeno).

Estas conclusiones se refieren a los tres tipos de láminas en que se ha centrado el trabajo y a las que nos referiremos según su composición de la siguiente forma:

1.- Rica en silicio ( $x=0.97$ ,  $R=1$ ), se caracteriza porque el cociente N a Si está por debajo del límite de percolación ( $x=1.1$ ) de los enlaces Si-Si en la red y el hidrógeno enlazado se encuentra tanto en enlaces Si-H como N-H, predominando los primeros.

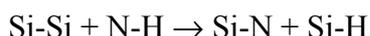
2.- Casi-estequiométrica, denominada así porque su cociente N a Si ( $x=1.46$ , correspondiente a  $R=1.6$ ) está próximo al valor estequiométrico ( $x=1.33$ ) y el contenido total de hidrógeno enlazado es el menor entre los tres tipos de láminas. Aunque se detectan tanto enlaces Si-H como N-H, la densidad de los primeros es muy pequeña y los N-H predominan claramente.

3.- Rica en nitrógeno ( $x=1.55$ ,  $R=7.5$ ), en la cual sólo se detectan enlaces N-H y en una concentración superior a las casi-estequiométricas.

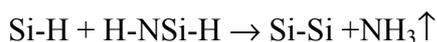
El cociente N a Si de los tipos 2 y 3 está por encima del límite de percolación de los enlaces Si-Si, lo cual quiere decir que no hay cadenas de estos enlaces con continuidad por toda la red (es más, en el tipo 3 la ausencia de enlaces Si-H es indicativa de que tampoco hay una presencia significativa de enlaces Si-Si).

*a) Composición y estructura de enlaces.*

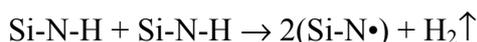
1.- La forma de enlazarse del hidrógeno determina qué reacciones son posibles. Cuando se encuentran tanto enlaces Si-H como N-H (muestras ricas en silicio o casi-estequiométricas) tiene lugar la siguiente reacción de intercambio a temperaturas por debajo de las que producen la deshidrogenación del material (500 °C en el primer caso y 700 °C en el segundo):



Esta reacción sigue la tendencia al orden químico, según la cual los enlaces Si-N y Si-H son favorecidos a expensas de los Si-Si y N-H, y transcurre de manera simultánea con la incorporación de una parte del hidrógeno que se encontraba sin enlazar atrapado en microcavidades de la estructura. A temperaturas más elevadas tiene lugar la deshidrogenación del material, que en estas muestras ocurre a través de una reacción que también involucra la pérdida de nitrógeno:



2.- En las muestras ricas en nitrógeno la ausencia de enlaces Si-H y Si-Si hace que las reacciones anteriores no puedan tener lugar. En este caso los procesos más relevantes son la incorporación de hidrógeno en forma de enlaces N-H a temperaturas por debajo de 700 °C y la deshidrogenación por encima de 900 °C, sin pérdida de nitrógeno, según la siguiente reacción:



3.- La anchura de la principal banda de absorción en el infrarrojo (la de los enlaces Si-N) indica que puede hablarse de una ordenación estructural en las composiciones ricas en nitrógeno y casi-estequiométricas hasta la temperatura a la que empiezan a destruirse los enlaces N-H (900 °C en el primer caso y 500 °C en el segundo); esta ordenación está ausente en el caso de la composición por debajo del límite de percolación.

4.- ERDA con haces de iones pesados de elevada energía puede ser utilizado para el análisis en composición, proporcionando las concentraciones atómicas absolutas de todos los elementos incluyendo el hidrógeno. La medida con altas fluencias mejora la precisión pero requiere un procedimiento de corrección para tener en cuenta la pérdida de H y N provocada por el haz de iones. Al aumentar la fluencia de iones se observa una redistribución del hidrógeno desde enlaces N-H a enlaces Si-H. A partir de estos datos concluimos que la pérdida de hidrógeno producida por los iones es debida a la ruptura de enlaces N-H seguida

de la formación y efusión de moléculas de hidrógeno. Además, la recaptura del H por el Si aparece como un eficiente proceso que compite con el anterior. Combinando los resultados de ERDA y espectroscopia IR hemos confirmado el valor del cociente de la intensidad de oscilación (*oscillator strength*) de los modos *stretching* de los enlaces N-H y Si-H, obtenido inicialmente por Lanford y Rand y habitualmente utilizado en la literatura.

*b) Estructura de defectos magnéticamente activos.*

1.- Los procesos de RTA inducen una transferencia de carga activada térmicamente entre defectos paramagnéticos en el  $\text{SiN}_x\text{:H}$  con una composición por encima del límite de percolación y hasta la temperatura de 600 °C. Esto se manifiesta en una considerable disminución de la densidad de enlaces de silicio no saturados detectados por ESR, es decir, en estado paramagnéticos. En las muestras en las que parte de estos centros están pasivados por hidrógeno en forma de enlaces Si-H en una cantidad detectable en el IR ( $R=1$  y  $R=1.6$ ), este proceso tiene lugar simultáneamente con las reacciones químicas de intercambio y formación de enlaces con hidrógeno, según se desprende de los resultados de espectroscopia IR, pero parece necesario analizar ambos procesos de manera independiente debido a los diferentes órdenes de magnitud de ambas cantidades. En las láminas en las que la percolación de los enlaces Si-Si tiene lugar ( $R=1$ ), la red es demasiado rígida y no permite una relajación significativa de los defectos. En el rango de temperaturas elevadas el dieléctrico experimenta un incremento de la densidad de centros activos al ESR, presumiblemente asociado a la deshidrogenación de la lámina.

*c) Propiedades de absorción óptica.*

1.- El índice de refracción y el espesor experimentan variaciones recíprocas en las muestras con una composición inicial por debajo del límite de percolación de los enlaces Si-Si. En estas muestras el aumento de la temperatura de RTA provoca un incremento de la densidad óptica y una disminución del espesor. En las láminas con un cociente N a Si por encima del límite de percolación las variaciones de espesor no son significativas y no hay una desificación del material. Los valores del índice de refracción de las láminas no sometidas a RTA muestran un buen acuerdo con los valores esperados en base a su composición, pero no ha sido posible relacionar el comportamiento de  $n$  frente a los procesos térmicos con cambios en la composición.

2.- La anchura de la banda de energía prohibida o *gap* óptico aumenta a temperaturas de RTA moderadas como consecuencia de una redistribución de hidrógeno acompañada de

### *Conclusiones finales.*

una relajación estructural. Por encima de una cierta temperatura, que depende de la composición, el *gap* disminuye debido a la salida del hidrógeno, y en el caso de las láminas que tienen tanto enlaces Si-H como N-H, también debido a la pérdida de nitrógeno.

3.- Las variaciones de los parámetros ópticos que dan cuenta del desorden de la lámina (pendiente de Urbach y coeficiente de Tauc) son diferentes dependiendo de si la composición está por encima o por debajo del límite de percolación de los enlaces Si-Si en la matriz del nitruro de silicio. Por encima del límite de percolación hay un ordenamiento inicial de la estructura a temperaturas moderadas de RTA seguido de una disminución del orden a temperaturas más altas. Por debajo del límite de percolación sólo se detecta una ligera y continua variación de estos parámetros acompañada de una densificación de las láminas. Esta diferencia en el comportamiento frente al RTA se interpreta como una consecuencia del elevado estrés interno que presentan las láminas con un cociente nitrógeno a silicio por debajo del límite de percolación.

4.- Las medidas de la densidad de espines en estado paramagnético permiten establecer una comparación entre la densidad de enlaces de silicio no saturados y la energía de Urbach, verificando el modelo de transformación de enlaces débiles en enlaces no saturados para el conjunto de medidas correspondiente a las láminas de composición casi-estequiométrica ( $R=1.6$ ).

#### *d) Propiedades eléctricas y de la intercara.*

1.- La temperatura óptima de RTA para mejorar las propiedades de estructuras M-N-S fabricadas mediante ECR con una composición rica en nitrógeno es de 600 °C, mientras que para las de composición casi-estequiométrica es de 500 °C. En esta temperatura la densidad de estados de defectos en la intercara alcanza su valor mínimo. Para temperaturas más altas este proceso de reconstrucción interfacial no continua, debido a que se inicia una difusión del hidrógeno hacia el exterior que produce un incremento de la densidad de estados de captura de carga en la intercara y un deterioro de la resistividad y del campo de ruptura de las láminas de  $\text{SiN}_x\text{:H}$ . Parece que la pérdida del hidrógeno de las microcavidades es el desencadenante de este proceso de deterioro. Cuando a temperaturas más altas se empieza a perder también el hidrógeno enlazado a N y Si, el deterioro se acelera porque este proceso de deshidrogenación no va acompañado de una reconstrucción de la red.

2.- Las muestras ricas en silicio no presentan el proceso de relajación de la intercara a temperaturas moderadas que ha sido observado en los otros dos tipos de muestras. La razón puede ser debida a la rigidez y tensión que causa la percolación de las cadenas de enlaces Si-Si.

3.- En todos los casos el aumento de temperatura produce una disminución de la carga efectiva en el dieléctrico y de los procesos de captura de carga en los estados próximos a la intercara que dan lugar a la histéresis de la curva  $C-V$ .