

CRISTALINIDAD DE NANOPARTÍCULAS DE Ge MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA RAMAN

A. C. PRIETO ⁽¹⁾, A. TORRES ⁽¹⁾, J. JIMENEZ ⁽¹⁾, A. RODRÍGUEZ ⁽²⁾ Y T. RODRÍGUEZ ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valladolid. 47011- Valladolid. España.

⁽²⁾ Tecnología Electrónica. E.T.S.I de Telecomunicación. Universidad Politécnica de Madrid. 28040 - Madrid. España.

INTRODUCCIÓN

El interés por el estudio de materiales a escala nanométrica es creciente en el campo de la tecnología y ciencia de materiales, geoquímica, y otras actividades científicas, como las relacionadas con áreas biomédicas y medioambientales. Los nanocristales de semiconductores del grupo IV y las nanopartículas amorfas de los mismos presentan propiedades prometedoras para su utilización en optoelectrónica y electrónica. En particular estas partículas embebidas en matrices de SiO₂ presentan emisión luminiscente en el visible y ultravioleta. En microelectrónica presentan interés para su utilización como memorias no volátiles. Además se podrían usar como convertidores de radiación solar de alta en baja energía, con objeto de un mayor aprovechamiento del espectro solar para conversión fotovoltaica. Por otra parte son totalmente compatibles con la tecnología del Si (Kan, E.W.H. et al. 2004).

Las aleaciones de SiGe añaden funcionalidades debido a su composición variable. Por todo ello es muy interesante la fabricación de nanocristales de SiGe con distintas composiciones. La estequiometría de la aleación se puede controlar mediante los flujos de los gases precursores (Si₂H₆ y GeH₄) en un proceso de depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD). Entre las diferentes técnicas de obtención de estructuras cristalinas, a partir de la fase amorfa, la cristalización por recocido térmico rápido (RTA) aparece como la más adecuada dado que limita el proceso de difusión del Ge y los fenómenos de oxidación por oxígeno residual (Zacharias, M. y Steintenberg, P. 2000). Este procedimiento de obtención de nanocristales presenta las ventajas del control del tamaño y densidad de distribución según las condiciones de depósito. Por el contrario, la cristalización de capas muy delgadas ó partículas de reducido ta-

maño es muy difícil de conseguir. En realidad la cristalización de nanopartículas amorfas de menos de 3 nm de diámetro no se ha referenciado. La obtención de nanocristales está condicionada por la temperatura, el tiempo de tratamiento, el tamaño y la composición de las nanopartículas. La temperatura de cristalización de la aleación estará ponderada entre la temperatura de cristalización de los términos puros de la aleación (1050 C - Si; 550 C - Ge), para capas de espesores equivalentes (~5 nm).

El tamaño efectivo de las nanopartículas, por debajo de 10 nm, juega un papel fundamental en las propiedades de estas estructuras y, por tanto, el control de tamaño y densidad es crucial para hacerlas operativas. La espectroscopia Raman es una técnica rápida y ampliamente utilizada en la caracterización de estructuras nanocristalinas (Pollak, F.H., 1991). Debido a que proporciona información acerca de la estructura dinámica vibracional, que es muy sensible a las perturbaciones intrínsecas y extrínsecas, pueden ser exploradas una serie de propiedades fundamentales en la estructura, como, orientación cristalina, temperatura, orden cristalino, tamaño, tensiones, composición, y dopado entre otras. La muestra no requiere preparación previa, permite estudiar películas delgadas, y pequeños volúmenes de material, en la modalidad μ Raman, con resolución lateral del orden de 0.4 μ m, sin alteración de la estructura original.

En este trabajo presentamos el seguimiento de la cristalinidad de aleaciones Si_{1-x}Ge_x, depositadas por LPCVD, con dos técnicas de recocido térmico.

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Mediante el proceso LPCVD se depositan películas delgadas y/ó nanopartículas de Si_{1-x}Ge_x (x=0.3) amorfo entre

Muestra	Capa Continua SiGe [=]nm	Capa Discontinua SiGe [=]nm	Diámetro de partícula [=]nm	Densidad de partículas [=]cm ⁻²
257	50			
258	15			
259	4.6			
260		1.1	3.2 - 4.6	2.8x10 ¹²
261		0.4	3 - 4	1.3x10 ¹²
262		0.2	< 2.5	<10 ¹²

Tabla 1: Aleaciones Si_{1-x}Ge_x analizadas. Espesores de capas continuas y estimados de capas discontinuas.

dos capas de SiO₂ a 390 °C con la formación de una estructura multicapa constituida por: sustrato de Si₍₁₀₀₎/SiO₂ (10-15 nm)/Si_{1-x}Ge_x (capa continua ó nanopartículas)/SiO₂ (10-15 nm). Las muestras se preparan con una sola capa de la aleación Si_{1-x}Ge_x para evitar el incremento del tamaño de los nanocristales que se produciría por migración de Si, o Ge entre capas durante el tratamiento. Las muestras analizadas en el presente trabajo de recogen en la Tabla 1. Se han realizado dos procesos de recocido; uno en horno convencional a 725 C durante 72 horas, y otro en RTA a diferentes temperaturas, entre 750 C y 1100 C, y tiempos de 30 s a 600 s.

Los espectros Raman se han obtenido mediante un equipo Jobin-Yvon Horiba 800 UV LabRam-HR (Alta Resolución) dispuesto con un microscopio óptico de luz transmitida y reflejada Olympus BX41, con óptica DIC tipo Nomarski y magnificaciones hasta x100. El sistema está equipado con una platina motorizada de micro posicionamiento y focal automática x-y-z, red de difracción de 1200 líneas/mm. Utiliza como detector un Dispositivo de Carga Acoplada (CCD), con cámara Peltier y refrigeración mediante Nitrógeno líquido. Como radiación de excitación se han utilizado las líneas de excitación de 325 nm y 514.5 nm, procedentes de láseres de HeCd y Ar⁺, respectivamente. La radiación incidente se focaliza a través del objetivo del microscopio (Visible: x100, Apertura Numérica (NA), 0.95, y UV: x40, NA, 0.40) que también recoge la radiación dispersada en una configuración de retrodispersión con el haz láser perpendicular a la superficie plana de la muestra. En esta configuración, según el criterio de difracción de Rayleigh, el diámetro del haz ($\varnothing = 1.22 \lambda / NA$; donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente) permite alcanzar resoluciones laterales espaciales de ~0.7 y ~1 μ m, siendo la profundidad de sonda de 19.2 y 10 nm para las excitaciones de 514.5 nm y 325 nm, respectivamente en el Ge, y de 765 nm y 9 nm en el Si. Las profundidades de sonda en la aleación estarán comprendidas entre las del Ge y el Si dependiendo de la composición. El volumen de interacción en el Ge al focalizar sobre la superficie de la muestra es de 0.004 μ m³ y 0.008 μ m³, para la excitación de 514.5 y 325 nm, respectivamente. Las experiencias se han registrado en modo confocal con un diafragma de entrada de 400 μ m, 2 acumulaciones espectrales con substracción automática del ruido de fondo y tiempos de adquisición de 120 s. En estas condiciones las resoluciones espectrales son cercanas a 1 cm⁻¹.

El tratamiento espectral consiste en normalizar la señal mediante una línea de base común en un rango espectral seleccionado y efectuar la deconvolución en bandas componentes de carácter gaussiano-lorentziano (G/L) simétricas y lorentzianas asimétricas, a la vez que se obtienen los parámetros espectrales característicos de cada banda: número de onda (ω), anchura a media altura (FWHM), carácter (G/L) e intensidad integrada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos con radiación visible y ultravioleta en capas gruesas son prácticamente idénticos, mientras que en las películas más delgadas y en las nanopartículas solo se pudieron detectar con excitación ultravioleta, debido a la mayor absorción, así como a la mayor sección eficaz Raman, por ello solo vamos a presentar los espectros obtenidos con la excitación UV. El espectro Raman de la aleación Si_{1-x}Ge_x consta de tres bandas vibracionales de primer orden, relacionadas con los enla-

ces Si-Si, Si-Ge, y Ge-Ge, alrededor de 290, 400 y 500 cm⁻¹, respectivamente, cuyas intensidades y frecuencias dependen de la composición de la aleación. Es muy sensible al orden estructural y por ello conocer el grado de cristalización es relativamente fácil a partir de los parámetros Raman. También, se pueden relacionar con otras propiedades como la composición de la aleación, tensiones y tamaño de cristalino. Además, hay que considerar el confinamiento fonónico o pérdida de la simetría de traslación, para el caso de estructuras de tamaño reducido.

El espectro de la aleación amorfa presenta bandas anchas y poco resueltas, reflejando la densidad de estados vibracionales. La cristalización se puede relacionar con la anchura de las bandas y con el desplazamiento de las frecuencias. Sin embargo este desplazamiento en frecuencias depende también de la estequiometría de la aleación, de las tensiones de la red y del confinamiento fonónico, lo cual dificulta el uso de la frecuencia Raman para efectuar cálculos sobre el grado de cristalinidad de la aleación. Por tanto, un aspecto crucial para evaluar el proceso de cristalización es el control de la estequiometría de la aleación, durante el tratamiento térmico, ya que los cambios en la composición influyen en los parámetros Raman en gran escala. En este tipo de sistemas nanocristalinos, los parámetros Raman frecuencia y FWHM, están muy influenciados por el tamaño cristalino y la presencia de tensiones inhomogéneas.

En este trabajo nos centramos en la banda $\omega(\text{Ge-Ge})$, debido a que la banda $\omega(\text{Si-Si})$ se ve afectada por una banda parásita asociada a la óptica UV. El control de los cambios estequiométricos se ha seguido mediante el cálculo relativo de intensidades de las tres bandas Raman.

En particular se puede establecer la siguiente relación entre las intensidades integradas de las bandas Raman y la estequiometría de la aleación:

$$I_{\text{Ge}} : I_{\text{Si}} : I_{\text{SiGe}} = (n_{\text{Ge}}+1)x^2 / \omega_{\text{Ge}} : (n_{\text{Si}}+1)(1-x)^2 / \omega_{\text{Si}} : (n_{\text{SiGe}}+1)2x(1-x) / \omega_{\text{SiGe}}$$

donde n_{Ge} , n_{Si} y n_{SiGe} , y ω_{Ge} , ω_{Si} y ω_{SiGe} son los factores de Bose y frecuencias vibracionales respectivas a las tres vibraciones Raman de la aleación (Tsang et al. 1994).

Los espectros Raman de las muestras recocidas, en horno convencional a 725 °C, están recogidos en la Figura 1. Se observa claramente el cambio de la fase amorfa a la estructura ordenada. Las intensidades Raman dependen del espesor de las capas de partida. La intensidad relativa de la banda $\omega(\text{Si-Ge})$ aumenta cuanto menor es el espesor de la capa. Las muestras de Si_{1-x}Ge_x de capa continua cristalizan para espesores superiores a 5 nm. En las mues-

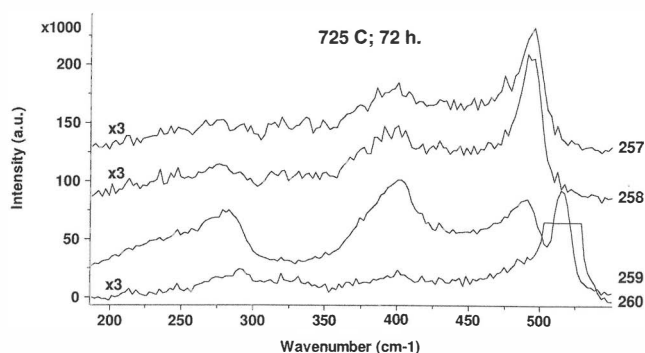


Figura 1: Espectros Raman de aleaciones Si_{1-x}Ge_x, cristalizadas en horno convencional a 725 °C durante 72 horas. Las muestras analizadas se corresponden con las referenciadas en la Tabla 1.

tras de capa discontinua la cristalización se consigue para tamaños de nanopartículas del orden de 3 nm. Las capas de tamaño inferior no cristalizan. En cualquier caso, la oxidación parcial de la capa por el oxígeno residual impide controlar la composición de la aleación, lo que da lugar a la presencia de capas enriquecidas en Ge. (Avella, M. et al. 2005).

El recocido térmico rápido (RTA) simplifica el proceso de cristalización y evita en gran medida la oxidación. La cristalización depende del espesor de la capa. Se pueden cristalizar capas de espesores reducidos a medida que se aumenta la temperatura de recocido. Se han efectuado tratamientos específicos RTA en muestras con nanopartículas de 3-4 nm de diámetro a 750, 800, 900, 1000 y 1100 °C con tiempos de recocido desde 30 a 600 s. Se observa que la cristalización comienza a 750 °C (30 s), sin embargo, es muy deficiente. Capas más delgadas de 15 nm no cristalizan. A medida que aumenta el tiempo se mejora el proceso de cristalización, pero se observa la difusión de Ge para tiempos de recocido superiores a 5 min. Para temperaturas superiores a 900 °C, la capa $Si_{1-x}Ge_x$ se enriquece en Si, como consecuencia de la difusión del Ge. Éste difunde hacia la intercara Si/SiO₂ a través de la capa de óxido. Los espectros muestran la ausencia de vibraciones $\omega(Ge-Ge)$ y solo se constata la banda $\omega(Si-Si)$. En procesados a 800 °C se consigue la cristalización para tiempos de 30 s, sin que mejore con el incremento del tiempo de recocido. Con tiempos superiores a 120 s los espectros revelan una banda muy débil asociada a la vibración $\omega(Ge-Ge)$. A 900 °C, figura 2, los espectros Raman presen-

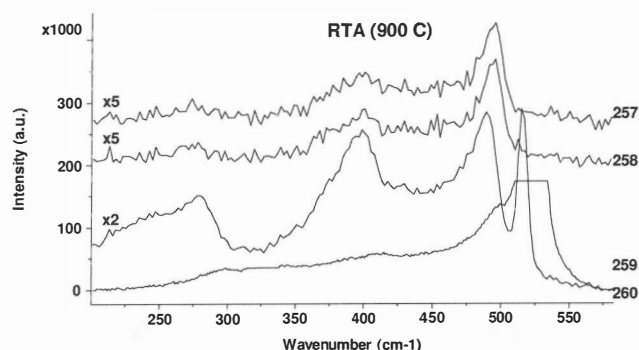


Figura 2: Espectros Raman de aleaciones $Si_{1-x}Ge_x$ cristalizadas mediante RTA a 900 °C durante 30 segundos. Las muestras analizadas se corresponden con las referenciadas en la Tabla 1.

tan una cristalización óptima a 30 s de procesado, dado que para tiempos superiores se produce difusión de Ge. Por consiguiente la cristalización de nanopartículas de SiGe amorfas, tiene que tener en cuenta, el tamaño, la temperatura y el tiempo de tratamiento en orden a conseguir cristalización de las mismas preservando la estequiometría, que se puede ver alterada por la difusión del Ge y la oxidación del Si.

CONCLUSIONES

A pesar de la dificultad de cristalizar capas muy delgadas de SiGe conservando su estequiometría original, se logra para partículas de 4 nm, a temperaturas de 750 y 900 °C, para tiempos de procesado dependientes de la temperatura de tratamiento térmico. El tratamiento térmico convencional provoca un enriquecimiento de Ge por oxidación de Si en la aleación $Si_{1-x}Ge_x$. Se ha puesto de manifiesto como la técnica RTA incluso para temperaturas de 1100 °C no permite cristalizar el material, para partículas de tamaño inferior a 3 nm. También se ha puesto de manifiesto como, a pesar de estar limitada por el proceso RTA, la difusión de Ge es más rápida que el propio proceso de cristalización. Este proceso de difusión de Ge deja una capa de Si con alta concentración de defectos o nc-Si, con pérdida de la periodicidad del material en ambos casos. Se observa como la cristalización ideal se produce para clusters de entre 3-4 nm de espesor a 800 °C - 900 °C y 30 s de procesado. Se pone de manifiesto como la espectroscopía Raman es una poderosa herramienta para la caracterización de materiales nanoestructurados.

REFERENCIAS

- Avella, M., Prieto, A.C., Jiménez, J., Rodríguez, A., Sangrador, J., Rodríguez, T. (2005). Solid. St. Común. 136, 224.
- Kan, E.W.H., Choi, W.K., Kim, W.K., Fitzgerald, E.A., Antoniadis, D.A. (2004). J.Appl. Phys. 95, 3148.
- Olivares, J., Martín, P., Rodríguez, A., Sangrador, J., Jiménez, J. Rodríguez T. (2000). Thin Solid Films 358, 56
- Pollak, F.H., Analytical Raman Spectroscopy (1991). Chem. Anal. Ser., 114, Eds. Ograsseli, J. and Bulkin, B.J. (Wiley New York).
- Tsang, J.C., M.Money, P., Dacol, F., JChu, J.O. (1994). J.Appl. Phys. 75, 8098.
- Zacharias, M., Steintenberg, P. (2000). Phys. Rev.B 8391, 62.