

Diseño y Construcción de un reactor para crecimiento epitaxial de películas de CaF_2 sobre sustratos de Si(111), obtenidas por depósito químico por la técnica HF-CVD (Hot Filament Vapor Deposition), utilizando hidrógeno atómico como agente reactante

¹J. I. Becerra-Ponce de León, ¹F. Silva-Andrade, ¹A. Lara-Elios, ²J. Méndez-Mendoza.

¹Instituto de Ciencias-BUAP, ²Fac. Ciencias de la Electrónica-BUAP

E-Mail: ibecerra@ece.buap.mx, E-Mail: fsilva@solarium.cs.buap.mx

Resumen

Los fluoruros alcalinotérreos del grupo II como el CaF_2 , se consideran como excelentes aislantes y se utilizan como materiales apropiados para el crecimiento epitaxial sobre sustratos de silicio, en la formación de compuertas dieléctricas para la fabricación de transistores de efecto de campo (FET), como capa colchón en la producción de estructuras de silicio sobre material aislante (SOI), etc. El estudio de nuevas técnicas de crecimiento de materiales nos permite proponer sistemas de crecimiento epitaxial, sin la necesidad de emplear condiciones de ultra alto vacío, pero que las propiedades tanto ópticas como eléctricas sean comparables a las de los materiales obtenidos con técnicas tan sofisticadas como MBE y MO-VPE. En el presente trabajo se presenta el diseño y construcción de un reactor en acero inoxidable para el crecimiento en fase vapor de películas de CaF_2 utilizando la técnica HF-CVD, empleando al hidrógeno atómico como agente reactante. Se presentan resultados preliminares de la caracterización realizada mediante un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos-X, espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

1. Introducción

La técnica de transporte químico en fase vapor a corta distancia (CVST), fue introducida como una técnica de crecimiento de películas delgadas de GaAs; consiste de un arreglo de emparedado de una fuente sólida y un sustrato, ambos cristales están separados por un anillo de cuarzo. Para lograr una reacción química reversible es necesario un ambiente reactante, que para este caso se emplea hidrógeno molecular y vapor de agua [1,2], que a temperaturas relativamente elevadas genera una reacción química en la superficie del GaAs, un gradiente de temperatura, produce un transporte de subproductos de reacción, generándose un crecimiento epitaxial en regiones de bajas temperaturas.

2. Desarrollo experimental

Se diseñó y se construyó un tubo-reactor cilíndrico de acero inoxidable 304. Se selló en un extremo con una placa de acero del mismo material y del otro extremo se dejó libre para hacer la carga y descarga de muestras a procesar. En la Fig. 1a y b se muestran fotografías del reactor construido. El control de la temperatura en el filamento que genera el hidrógeno atómico se realiza de forma manual midiendo el voltaje y la corriente.



Fig. 1a y b. Arreglo experimental para el crecimiento de CaF_2 empleando hidrógeno atómico.

Los sustratos empleados fueron de Si(111) de la Cía. Crysteco con dimensiones de 1 cm^2 , tipo-n impurificadas con fósforo y con resistividad entre $2\text{-}3 \text{ }\Omega\text{-cm}$. El material empleado como fuente fue CaF_2 de 99.999% de pureza de la Cía. Alfa Aesar; el anillo separador fue un anillo de cuarzo. Se realizó un proceso de limpieza para eliminar grasas y óxido nativo en los sustratos.; se sometió a los sustratos a limpieza con ultrasonido, solventes orgánicos y agua desionizada. El óxido nativo se atacó con una solución de $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$.

3. Resultados experimentales

El espesor de las películas se midió por diferencia en peso antes y después del proceso de crecimiento obteniendo en todos los caso películas con espesor menor a 1 micrómetro. La morfología superficial se observó con un microscopio óptico y se encontró una morfología característica en todas las películas; la formación de fronteras de grano permite determinar que el crecimiento en la fase vapor está dada por la formación de nucleaciones que forman “islas”.

Las películas obtenidas se analizaron con un interferómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), marca Bruker Modelo Vector 22, con cristal divisor de CsI ($200\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$); se encontró una pequeña banda de frecuencias en 850 cm^{-1} que corresponden a vibraciones fonónicas del enlace Ca-F [3]. En la Fig. 2 se muestra un interferograma de las películas crecidas.

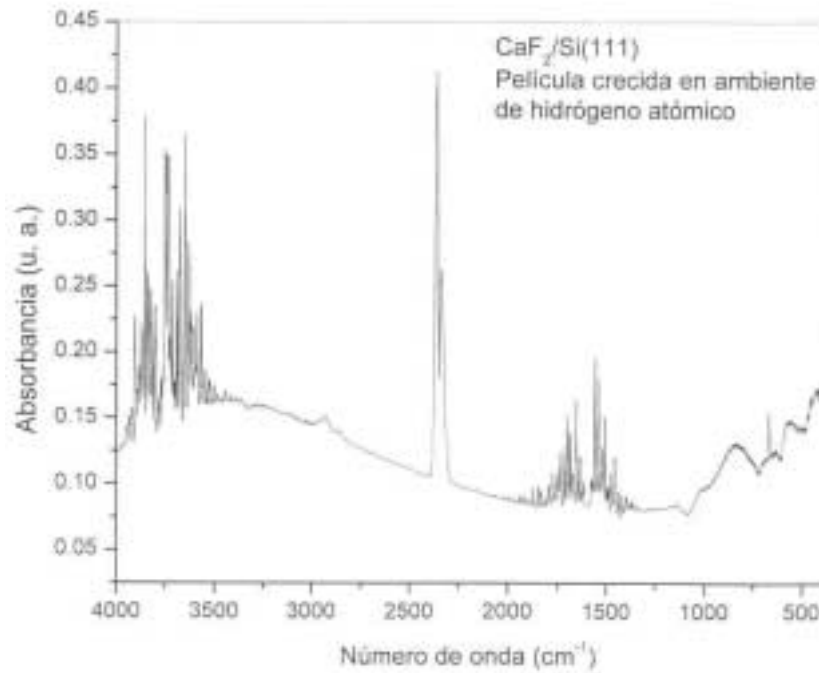


Fig. 2. Interferograma de I. R. en películas crecidas de CaF₂.

Para el análisis de la composición elemental de las películas crecidas se empleó un SEM con sonda de microanálisis. El análisis efectuado de EDS muestra señales de energía correspondientes a las líneas K_α del Ca (en 3.691 keV) y F (en 0.667 keV).

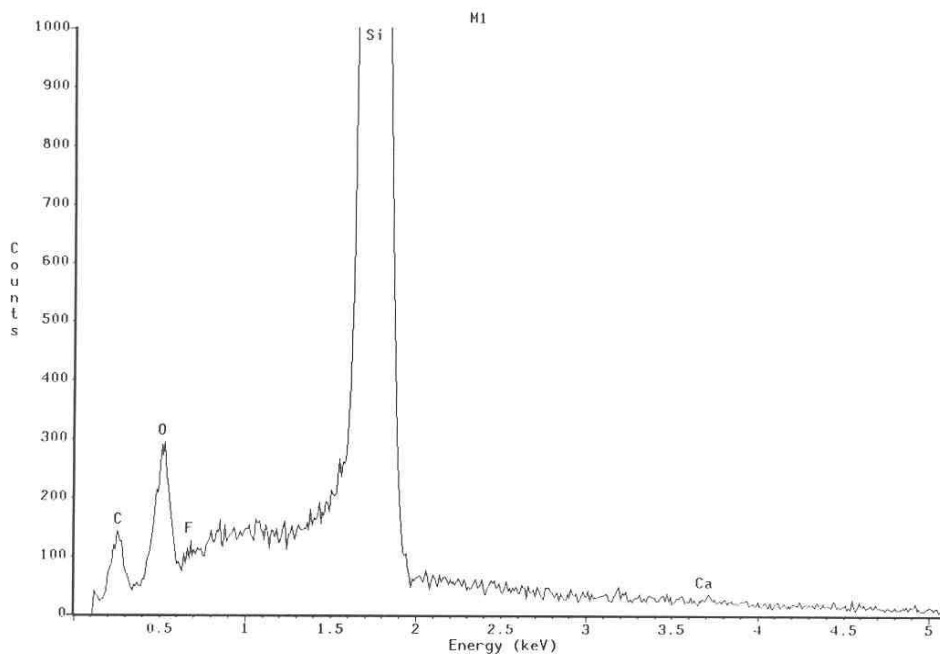


Fig. 3. Espectro EDS de una película crecida a partir de una fuente cristalina de CaF₂.

La morfología superficial de las películas crecidas se analizó con un microscopio de fuerza atómica Mod. Q-Scan 250 marca Quesant, el análisis se realizó en las muestras después del crecimiento y sin ningún tratamiento (“as grown”); la morfología que presenta son nucleaciones que forman “islas” de CaF₂. En la Fig. 3 se muestra la morfología de una película con una rugosidad promedio de 83 nm.

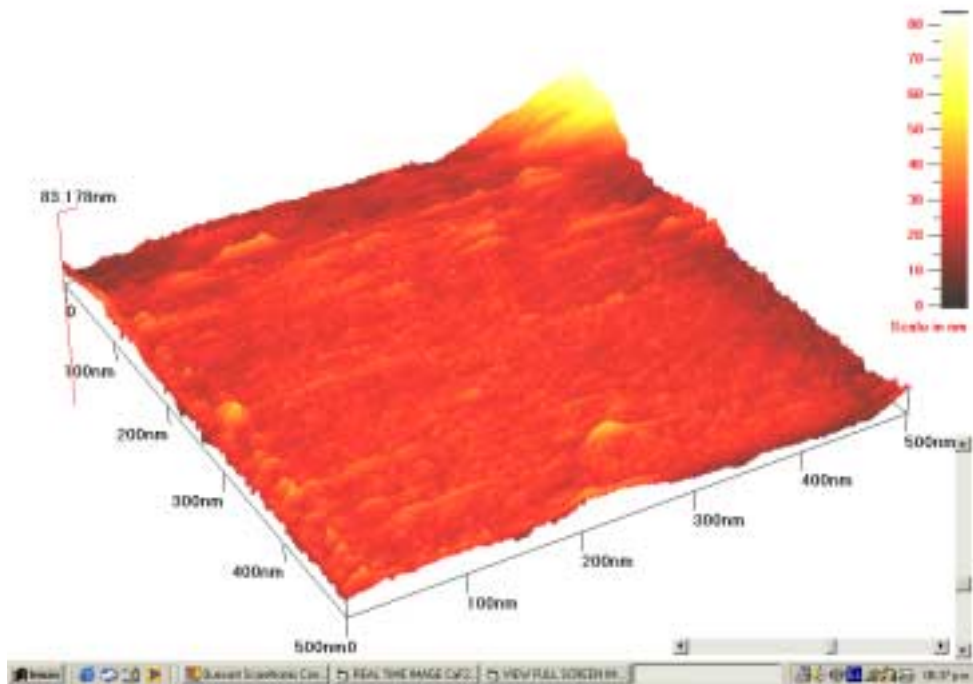


Fig 4. Morfología superficial por AFM de una película de CaF_2 crecida sobre Si y en ambiente de hidrógeno atómico.

Se determinó la cristalinidad de la película crecida mediante difractogramas de rayos-X que muestran que hay una gran concordancia en la señal que corresponde al silicio y al CaF_2 . No se aprecian diferencias notables entre los espectros debido a que los parámetros de red para el Si y el CaF_2 son muy similares como para poder diferenciarse ($\text{Si} = 5.43088 \text{ \AA}$ y $\text{CaF}_2 = 5.4626 \text{ \AA}$).

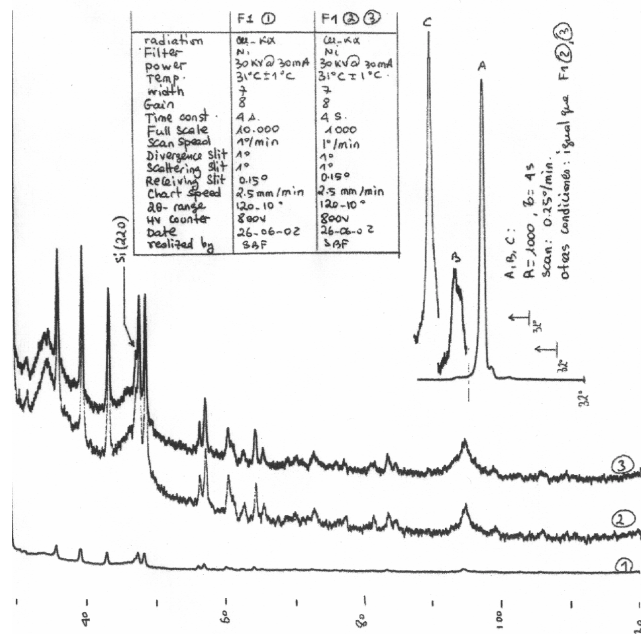


Fig. 5. Difractograma de rayos-X de la película de CaF_2 crecida con hidrógeno atómico.

4. Conclusiones:

De acuerdo a los análisis preliminares realizados, se concluye que las morfologías superficiales de las películas delgadas de CaF_2 se generan aglomerados o islas definidas 3D con espesores sub-micrométricos. El ambiente reactante del hidrógeno atómico en el proceso de depósito en fase vapor permite el transporte de material, por tanto, el reactor diseñado y construido, cumple con las condiciones ideales para la obtención de crecimientos epitaxiales de buena calidad cristalina.

Bibliografía:

- [1] F. H. Nicoll, J. Electrochem. Soc. 110, (1965), p. 1165.
- [2] P. Robinson, RCA, Rev. 21, (1963), p. 574.
- [3] Thermo Galactic, FTIR – David Sullivan, FTIR Collection (Univ. of Texas), 2001.