

10  
29



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

"Preparación de películas de nitruro  
de silicio por PECVD y su  
caracterización eléctrica"

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
F I S I C O  
P R E S E N T A  
MARTIN ESPINOSA MENDOZA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1990



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

## INDICE

INTRODUCCION GENERAL	I
1.1 SOLIDOS AMORFOS Y CRISTALINOS	1
FORMACION DE LAS PELICULAS	7
1.2 TEORIA DE BANDAS	12
CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES	15
CONCENTRACION DE PORTADORES	22
FUNCION DE DISTRIBUCION DE FERMI - DIRAC	22
FUNCION DENSIDAD DE ESTADOS	23
1.3 SOLIDOS AMORFOS	25
MECANISMOS DE TRANSPORTE	28
a ) ATRAPAMIENTO MULTIPLE	28
b ) MODELO DE CONDUCCION POR SALTOS	32
2.- AISLANTES	
INTRODUCCION	35
CLASIFICACION DE AISLANTES	37
MECANISMOS DE TRANSPORTE EN AISLANTES	38
a ) MECANISMO ELECTRONICO DE CONDUCCION	39
i ) EMISION SCHOTTKY	41
ii ) EMISION DE POOLE - FRENKEL	44
iii ) EMISION POR CAMPO O TUNELAJE	45
iv ) CORRIENTES LIMITADAS POR CARGA ESPACIAL	50
v ) CONDUCCION OHMICA	54
b ) CONDUCTIVIDAD IONICA	56
RUPTURA EN AISLANTES	61
i ) RUPTURA TERMICA	62
ii ) RUPTURA ELECTRICA	66
3.- PREPARACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DE NITRURO DE SILICIO	
3.1 SISTEMA	70
3.2 PREPARACION DE SUSTRATOS PARA EL DEPOSITO DE LAS PELICULAS	72

3.3 DEPOSITO DE LAS PELICULAS	73
3.4 RESULTADOS	74
4.1 DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	101
4.2 CONCLUSIONES	108
BIBLIOGRAFIA	111
APENDICES	

## INTRODUCCION

---

"Minino de Cheshire", comenzo ella timidamente... "Me diras por favor, que camino debo tomar para irme de aqui ? ". "Eso depende mucho de donde quieras ir, dijo el gato". "Poco me preocupa donde ir", contesto Alicia. "Entonces, nada importa que camino tomes" replico el gato.

Levis Carroll

---

La necesidad de la industria microelectrónica por desarrollar aislantes en películas delgadas, ha motivado a que se desarrollen básicamente dos clases de aislantes en películas delgadas, las cuales son:

- 1 ) Los nitruros de silicio y 2 ) Los óxidos de silicio

En particular, el depósito de aislantes a bajas temperaturas (  $300^{\circ}\text{C}$  ) tiene aplicaciones en un gran número de tecnologías de dispositivos semiconductores. Por ejemplo, como capas de pasivación secundaria para prevenir difusión e interdifusión de metales y de capas de distinto dopaje, encapsulamiento de dispositivos MOSFET, mascarillas litográficas en circuitos integrados y también en aplicaciones como dieléctricos primarios en la compuerta de transistores de película delgada ( TFT ).

Es bien conocido de la literatura, según See<sup>1</sup> por ejemplo, que se pueden obtener películas delgadas tanto de nitruros como de óxido de silicio de alta calidad electrónica por el método de depósito químico de vapores asistido térmicamente ( CVD- térmico ) usando por ejemplo mezclas de  $\text{SiH}_4$  ( silano ) y amoníaco (  $\text{NH}_3$  ) en el primer caso y  $\text{SiH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en el segundo caso. Sin embargo, el método CVD - térmico requiere temperaturas de sustrato altas;  $800^{\circ}\text{C}$  o más, lo cual limita fuertemente muchas de sus posibles aplicaciones. Esto es debido a que por un lado, las altas temperaturas favorecen la interdifusión entre los distintos componentes de un circuito, lo cual deteriora su

---

1Sze S.M. J. Appl. Phys. 38(7), 2951( 1967 ).

funcionamiento y por otro lado, los mismos componentes se pueden degradar al ser sometidos a altas temperaturas. Un ejemplo evidente es el caso de los TFT basados en silicio amorfo hidrogenado ( $a\text{-Si:H}$ ) en donde se requiere el depósito del aislante en la compuerta a una temperatura menor que aquella en la cual ocurre la deshidrogenación del silicio amorfo<sup>2</sup>,  $a\text{-Si} \rightarrow a\text{-SiH}$   $^{\circ}\text{C}$ ; pues como se sabe la pérdida de hidrógeno en este material reduce su calidad electrónica.

Debido a esto hay gran interés en el depósito de películas aislantes a bajas temperaturas ( $< 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Una de las técnicas de depósito de películas delgadas más extendida es la de depósito químico de vapor asistido por plasma (PECVD, plasma-enhanced chemical vapor deposition) en donde una descarga rf abastece la energía requerida para promover la reacción química. En particular se ha prestado mucha atención al uso de los nitruros de silicio amorfo depositados por plasma en los TFT basados en  $a\text{-Si:H}$ , en donde ambos, el semiconductor y el aislante son depositados a bajas temperaturas.

Se han preparado y estudiado nitruros de silicio por plasma a partir del silano ( $\text{SiH}_4$ ) y amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), sin embargo, éstas películas contienen una cantidad apreciable de hidrógeno; lo cual presenta serios problemas en sus aplicaciones. Por ejemplo, cuando estas películas se utilizan para encapsulamiento (como pasivación final) de dispositivos MOSFET, estos átomos de hidrógeno se difunden hasta el óxido de la compuerta y crean trampas para electrones. Más aun, se ha sugerido que los enlaces Si-H actúan como trampas profundas en el nitruros de silicio mismo. Además el contenido de hidrógeno favorece las inestabilidades dentro del material que degradan sus propiedades (Fujita)<sup>3</sup>.

Se ha demostrado que existe una menor concentración de hidrógeno en los nitruros de silicio preparados a partir de  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{N}_2$ . Sin embargo, las películas depositadas tienen baja intensidad de ruptura y presentan inestabilidades térmicas (Knolle, W. R.<sup>4</sup>).

2 Woodyard and Boven, J. Appl. Phys. 57 (6) 2249, March 1985.

3 Fujita, S. J. Appl. Phys 135(10) 2568 (1988).

4 Knolle, W. R., Tambien, A. C., Adams, in Plasma Deposited Thin Films, J. Matt and F. Jansen, editors, Chap. 3, CRC Press, Inc., Florida, (1986)

Más recientemente se ha reportado la preparación de nitruros de silicio depositados por plasma a partir de los gases  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ . Se han encontrado las siguientes ventajas:

- i) Bajo contenido de hidrógeno
- ii) Mayor estabilidad frente a difusión
- iii) Mayor resistencia térmica

Se han estudiado algunas propiedades eléctricas de las películas depositadas por plasma de  $\text{SiF}_4$ - $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$  y se reportan resistividades de aproximadamente  $10^{14}$  -  $10^{16}$   $\Omega$  cm, intensidades de ruptura de aproximadamente 5 - 10 MV/cm, una constante dieléctrica en interfase silicio-nitruro de silicio de 4.1-4.5. Este tipo de propiedades son las que se desea reproducir en nuestro trabajo y es el objetivo de esta tesis desarrollar.

En el Instituto de Investigación en Materiales (IIM - UNAM) a raíz de que se intentaron hacer transistores de efecto de campo o transistores en películas delgadas (MOS) se requirió producir buenos aislantes en películas delgadas.

El presente trabajo tiene por sede al IIM y al grupo de semiconductores no cristalinos para ser más precisos: en donde existe un apremiante interés por hacer un estudio lo más completo posible sobre la preparación y optimización de las propiedades eléctricas de películas delgadas de dióxido de silicio y nitruro de silicio.

Así en el presente trabajo se ha optado por la preparación de nitruros de silicio por el método PECVD usando  $\text{SiF}_4$  (tetrafluoruro de silicio),  $\text{N}_2$  (nitrógeno) y  $\text{H}_2$  (hidrógeno).

La motivación para esta selección estuvo sustentada en dos parámetros:

i) Las propiedades eléctricas que ya han sido obtenidas en otros laboratorios. En cuanto a estas propiedades se espera obtener aproximadamente:

- i) Una alta resistividad  $\rho$
- ii) Un voltaje de ruptura alto.
- iii) Un índice de refracción de aproximadamente 1.

ii) Las reactividades químicas de los gases.

En cuanto a las reactividades químicas de los gases se



consideraron los siguientes factores: que desde el punto de vista industrial es importante considerar para disminuir riesgos y costos de producción.

Como ya se mencionó anteriormente para producir nitruros de silicio a bajas temperaturas, se han desarrollado varias técnicas para obtenerlos por plasma. Una de ellas consiste en mezclar gas silano ( $\text{SiH}_4$ ) con gas amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Esta técnica tiene los inconvenientes de manejar por un lado un gas pirofórico el  $\text{SiH}_4$  y por otro lado un gas sumamente corrosivo como el  $\text{NH}_3$ . Otra técnica desarrollada sostiene al silano como gas base pero sustituye al amoníaco por nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ) el cual es un gas inerte. Esta técnica aunque menos peligrosa que la anterior, sigue siendo muy riesgosa por el manejo del silano. La tercera técnica desarrollada, que consiste en agregar al tetrafluoruro de silicio ( $\text{SiF}_4$ ) gas nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) primero y luego también a esta misma reacción añadirle hidrógeno ( $\text{H}_2$ ). Desde nuestro punto de vista tiene la ventaja de que aún cuando el tetrafluoruro de silicio es corrosivo y dañino para la salud no es tanto como el amoníaco y que el  $\text{H}_2$  es menos riesgoso que el  $\text{SiH}_4$  considerando que el primero necesita un flama para su combustión, mientras que el último no.

En el capítulo número uno (sólidos cristalinos y amorfos) se da la definición, las técnicas de preparación, las diferencias y semejanzas de éstos. Se examina el origen de la teoría de bandas en cristales y que sucede en el caso amorfo. Además se examina que conceptos siguen siendo válidos y porqué.

En el capítulo número dos (aislantes) se define el objeto de estudio y se le clasifica. Se mencionan los mecanismos de transporte en ellos el proceso de ruptura como continuación del proceso de conducción, así como las clases de ruptura que pueden ocurrir.

En el capítulo número tres (preparación y caracterización de películas de nitruro de silicio) se describe en primer lugar el sistema que posee el IIM para la producción de películas delgadas, la preparación de los sustratos para el depósito de las películas, el depósito en si y los resultados.

En el capítulo número cuatro (discusión y conclusión) se discuten los resultados obtenidos y se comparan con los que otros obtienen.

Al final se agregan dos apéndices explicativos.

## 1.1 SOLIDOS AMORFOS Y CRISTALINOS

Se inicia esta introducción considerando a un sólido. Un sólido consiste de átomos, iones o moléculas empaquetados muy juntos. Su proximidad es responsable de este estado de la materia. No existiendo un procedimiento unívoco de clasificación, los sólidos pueden clasificarse en cuanto a: 1) su estructura, 2) el tipo de enlace y 3) sus propiedades eléctricas.

En el primer caso se dividen los sólidos en:

1. cristalinos y 2. amorfos

En los sólidos cristalinos, los átomos o moléculas están dispuestos en forma ordenada. Un cristal se puede definir como un arreglo tridimensional de átomos o moléculas que se puede obtener de una repetición periódica en el espacio (de largo alcance) de estructuras unitarias idénticas (base de átomos). Los amorfos son aquellos sólidos que presentan estructura desordenada.

Si consideramos el tipo de enlaces que presentan, estos pueden ser: a) covalentes, b) iónicos, c) metálicos y d) moleculares.

Los sólidos covalentes son aquellos cuya estructura cristalina se forma a expensas del enlace covalente; es decir son aquellos en los que varios átomos comparten equitativamente los electrones de valencia en lugar de transferirlos de unos a otros. Se caracterizan por:

- i) No tener una carga neta asociada con ningún átomo del cristal
- ii) Poseer una naturaleza muy direccional (tetrahédrica)
- iii) Son materiales duros, quebradizos y de energías de enlace<sup>1</sup> bastante elevadas.
- iv) Su conductividad eléctrica es muy sensible a la presencia de pequeñas cantidades de átomos de impurezas.

Los sólidos iónicos son aquellos en los que los electrones de valencia se transfieren de un átomo a otro dando como resultado que el cristal esté compuesto de iones positivos y negativos. Son ejemplos de ellos los dieléctricos con alto valor de la resistividad. Se caracterizan por:

---

<sup>1</sup>Energías necesarias para dividir el cristal en las partes que lo componen.

i. Ser estables

ii. La conducción eléctrica en ellos, se efectúa en lo fundamental por iones. A temperaturas normales son malos conductores eléctricos.

iii. Su distribución de carga es esféricamente simétrica.

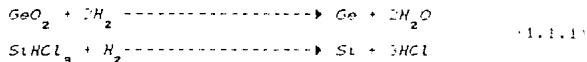
iv. Tienen energías de enlace relativamente altas.

Los sólidos metálicos son aquellos en que los electrones exteriores de valencia están colectivizados y forman un gas que llena el espacio interiónico. Un cristal de un metal alcalino se asemeja a una disposición ordenada de cargas positivas inmersas en un mar más o menos uniforme de cargas negativas. La principal característica de estos es la disminución en la energía cinética de los electrones de valencia en el metal. Se caracterizan además por un gran número de electrones libres y por una conductividad eléctrica alta.

Por último, los sólidos moleculares son aquellos en los que el enlace entre átomos o moléculas se origina exclusivamente en fuerzas dipolares entre los átomos o las moléculas del cristal. Por lo general son conductores eléctricos deficientes. Se caracterizan por pequeñas energías de enlace.

Si la clasificación se hace en base a sus propiedades eléctricas, los sólidos se clasifican en: a. Aislantes, b. Semiconductores y c. conductores.

Existen técnicas, generalmente costosas, para preparar sólidos cristalinos. Dependiendo de que es lo que se desea obtener, el grado de pureza y si el material es mono o policristalino. Por ejemplo, para producir elementos del grupo IV de la tabla periódica tales como  $\text{Si}^{14}$  y  $\text{Ge}^{32}$  policristalino se han desarrollado técnicas basadas en las reacciones: McKelvey, Cap. 11, 1960.



En la primera el dióxido de Germanio  $\text{GeO}_2$  es el material base para la preparación del  $\text{Ge}^{32}$  de alta pureza. El lingote resultante se puede purificar más todavía mediante el método de refinación por zonas.

En el método llamado epitaxial se principia con la reducción del Tetracloruro de Silicio  $\text{SiCl}_4$  o el Triclorosilano por medio del

Hidrógeno a aproximadamente 1100 °C. Hay también otro método que no requiere de crisol llamado proceso de zona flotante.

Una vez que se han mencionado las técnicas para la obtención de materiales policristalinos, mencionaremos a continuación técnicas tales como la de Czochraslki y el crecimiento dendrítico del cristal para obtener monocristales. En la primera la rapidez de extracción de un cristal del material fundido es de la misma rapidez con que crece.

En esta se coloca un cristal apenas debajo de su punto de fusión en contacto con el líquido. Las temperaturas de la semilla y del material fundido se ajustan para hacer que aquella crezca lentamente valores típicos de aproximadamente 11.1 a 4 cms / hora.

Luego la semilla es retirada con suficiente rapidez para mantener la superficie de contacto líquido-sólido cerca de la superficie del material fundido. Pose, Cap 7, 1970.

En la segunda técnica, se producen cristales que se pueden emplear directamente como material inicial para dispositivos semiconductores sin necesidad de recurrir a operaciones de corte, pulido, grabado o ataque con ácidos que, de otra manera son necesarios. Se inicia un crecimiento rápido no uniforme cuya velocidad se determina de la razón a la que se puede alejar el calor latente de fusión en la interfaz de solidificación. Si el cristal en crecimiento se estira hacia arriba con gran rapidez sacándolo del fondo se puede formar una tira dendrítica del semiconductor. McKelvey, Cap II, 1960.

El alto costo requerido para producir materiales cristalinos de alto grado de pureza, ha despertado el interés en la investigación de nuevos materiales sólidos que, desempeñando el mismo papel que estos, resulte más barato producirlos. Los materiales amorfos que se caracterizan por poseer una estructura defectuosa han resultado ser la opción más favorable.

En los sólidos amorfos, los átomos o moléculas pueden estar enlazados con bastante firmeza entre sí; pero poseen poca o ninguna regularidad o periodicidad geométrica en la forma en que los átomos están dispuestos o acomodados en el espacio. Consecuencia de esto es que carecen de orden a largo alcance, sin embargo conservan el local: es decir, el orden es a corto alcance. En sistemas donde hay ausencia

de orden a largo alcance, los estados dados del casi impulso<sup>2</sup>  $p = Ak$  no son estacionarios: es decir, en el campo no periódico la dispersión de los portadores es tan intensa que esta no se conserva ni siquiera aproximadamente. Como consecuencia de ello deja de tener sentido la idea de dispersión como relación funcional entre la energía y el casi impulso  $Ak$  no es posible hablar en materiales amorfos de zonas de Brillouin<sup>3</sup> Pavlov, Cap 11, 1987).

A pesar de las diferencias en las propiedades de los materiales amorfos con respecto a los cristales, también tienen muchas semejanzas con ellos. El estudio de estas similitudes condujo a la conclusión de que el orden estructural de corto alcance es el factor más importante en gran parte de sus propiedades. El orden de corto alcance representa una predilección por un cierto acodo término alrededor de algún lugar de origen. Se puede estudiar el orden de corto alcance a través de la función de distribución radial RDF:  $g(r) = \rho^{-1} \rho(r)$ . Esta indica cuantos átomos puede haber en promedio a una distancia  $r$  de cualquier átomo. En una capa esférica de espesor  $dr$  a la distancia  $r$  hasta  $r + dr$  de cierto átomo inicial se tiene:

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (1.1.1)$$

$g(r)$  tiene máximos a las distancias correspondientes a las interatómicas. El área que hay debajo de cada máximo de la curva de distribución radial  $g(r)$  determina el número de coordinación (número de primeros vecinos o vecinos más cercanos)  $\mu_1$  (Tagueña, Cap 5, 1983). De la gráfica obtenida para el Silicio cristalino: c-Si (1) y el Silicio amorfo: a-Si (2) se observa: Las primeras esferas de coordinación son prácticamente iguales en el a-Si y el c-Si. La segunda esfera de coordinación en el a-Si está menos claramente determinado; el valor de  $\mu_1^2$  (variancia) es aquí mucho mayor que en el material cristalino. La diferencia más evidente entre la estructura del a-Si y el c-Si es la desaparición del tercer máximo de coordinación de la curva de distribución radial  $g(r)$  del amorfo.

<sup>2</sup> Característica, análogo al impulso, pero que se conserva con el tiempo.

<sup>3</sup> Suministran una interpretación geométrica vital de la coordinación de difracción de rayos X para un cristal (Kittel, cap 2, 1961).

presente en la correspondiente  $g(r)$  para el cristalino. En otras palabras, la estructura del  $\alpha$ -Si se caracteriza por tener el mismo orden de corto alcance que la estructura del  $\beta$ -Si, pero la región en que se conserva el orden de corto alcance se limita únicamente a la primera esfera de coordinación. Para un cristal perfecto la función de distribución radial  $g(r)$  da picos agudos en los lugares en que deben estar colocados los átomos. Pavlov Cap 11: 198<sup>1</sup>, Fig # 1.1.

El estudio de los materiales amorfos se inició formalmente en 1958 con un artículo de Anderson titulado "Absence of diffusion in certain random lattices" desde aquel entonces se han descubierto y aclarado muchos conceptos, propiedades, diferencias etc. entre los sólidos

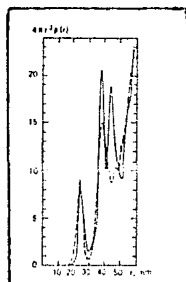


Fig 1.1. Curvas de distribución radial para el sólido amorfo (línea de trazos) y para el silicio cristalino (línea continua). Tomada del libro Física del estado sólido de Pavlov, 1987

amorfos y cristalinos. La falta de orden en los primeros complica la teoría para el estudio. Sin embargo existen también semejanzas y diferencias, por ejemplo, el concepto de densidad de estado  $N(E)$  es decir, el número de estados en el intervalo unitario de energía para un cristal de volumen unitario introducido en materiales cristalinos, sigue siendo válido en amorfos como tal.

Entre las diferencias se van a encontrar:

1. La ley de Bragg<sup>4</sup> de la difracción deja de tener validez.

<sup>4</sup>Relación entre el ángulo de difracción, la distancia entre planos y la longitud de onda de los rayos X utilizados. Nos permite determinar

2. Los procesos de transporte de los portadores de carga se amplían.  
3. Las bandas de energía<sup>5</sup> dejan de tener razón de ser y surgen brechas de movilidad.

4. Los estados localizados ya existentes en materiales cristalinos de naturaleza discreta en éstos, aparecen en amorfos como continuos.

Hay básicamente dos maneras de preparar sólidos amorfos:

1. Enfriamiento rápido de material fundido.
2. Condensación del vapor como evaporación térmica en vacío, pulverización cátodica (sputtering), depósito químico del vapor (chemical vapor deposition), descomposición por descarga gaseosa a radiofrecuencia: rf glow discharge decomposition. La primera manera produce material en cantidad apreciable de volumen, la segunda produce películas delgadas (Mott, Cap 3, 1980).

Debido a los propósitos del presente trabajo, se describirán brevemente algunas técnicas para producir películas delgadas.

La técnica de evaporación térmica es muy común para producir películas metálicas. El material de partida es un sólido en trozos o alambre el cual se calienta al vacío hasta que se evapora. Dichos vapores se depositan entonces sobre un sustrato. Si además, se añade algún gas durante este proceso, se tiene entonces una evaporación reactiva.

En la técnica de pulverización cátodica (sputtering) se bombardea un blanco con iones de un gas inerte, por ejemplo argón (Ar). Estos al incidir en el blanco transmiten su momento lineal a los átomos blanco, ocasionando que sean expulsados y formen un vapor el cual se va a depositar sobre el sustrato.

En la técnica de depósito químico de vapor (CVD) TÉRMICO, por efectos térmicos se descompone un gas para formar radicales químicamente activos que se depositan sobre un sustrato. Las temperaturas requeridas por esta técnica van desde los 500 °C hasta 1000 °C.

Por último se tiene la técnica de descomposición a temperaturas relativamente bajas en relación con la anterior, la llamada PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) en donde una descarga rf

---

la distancia entre los planos atómicos a través de los ángulos entre los haces de rayos X difractados  $n\lambda = 2d \sin \theta$ .

<sup>5</sup>Regiones alternas de valores propios permitidos y prohibidos.



abastecer la energía requerida para promover la disociación del gas base y generar especies inestables, algunas de las cuales si van a recuperar su estabilidad al enlazarse con otras y formar especies condensables que se depositan sobre un sustrato caliente (300 - 400°C) para formar un sólido amorfo. El plasma es sustentado mediante una potencia eléctrica de rf (13.56 MHz) acoplada capacitivamente con electrodos internos.

Para nitruros de silicio en particular las películas se forman como a continuación se describe

### FORMACIÓN DE UNO PELÍCULAS

Al haber en la cámara de reacción una temperatura de sustrato, una presión y un flujo de entrada determinados así como una potencia de radiofrecuencia (que es la que acelera los electrones libres entre los electrodos), se produce un plasma. El mecanismo que sostiene el plasma es en forma simplificada el siguiente: los electrones son acelerados y obligados a oscilar debido al campo eléctrico aplicado entre los electrodos. Los electrones ganan bastante energía desde este campo, por otro lado debido a la alta frecuencia del campo aplicado, los iones libres relativamente pesados no responden al campo por un desplazamiento apreciable y pueden ser considerados a primer orden como inmóviles. El resultado neto es que los electrones pueden tener una energía cinética más alta que puede ser de 2 a 8 eV, mientras que los iones por absorber muy poca energía directamente del campo, tienen una energía cinética promedio no mucho mayor que la de las moléculas neutras, las cuales ganan energía cinética solo por colisiones con iones eficientemente y con electrones ineficientemente y permanecen esencialmente a la temperatura del sustrato. Por otro lado, y esto es fundamental para entender la sustentación del plasma, las colisiones anteriores son muy eficientes desde el punto de vista inelástico; es decir, al chocar un electron con las moléculas que transpasan la entrada a la cámara de reacción, le transfiere ineficientemente energía cinética pero muy eficientemente energía interna provocando su excitación, disociación e ionización.

Se crean así toda una variedad de especies resultantes, no resultan

unicamente iones, sino también pueden resultar átomos individuales y radicales.

Es conveniente señalar que en un plasma AC, los procesos de ionización<sup>a</sup> importantes tienen lugar en el volumen de descarga sin la participación de la superficie.

Como las energías de disociación molecular son significativamente menores que la energía de ionización molecular o atómica, la densidad de radicales neutros es mucho mayor que la densidad de las especies iónicas.

De cualquier modo, además de fragmentar el campo eléctrico oscilante a un número  $n$  de moléculas, se genera también una fracción  $X$  de moléculas y átomos ionizados, en cuyo caso se habla de un plasma: es decir, un conjunto de cargas (iones y electrones) en donde al menos una de ellas es móvil, que se comportan en forma colectiva y de manera tal que el sistema es eléctricamente neutro. Durante el proceso de excitación del plasma, tiene lugar el fenómeno más importante: en el cual las especies condensables se crean a partir de los gases procursores, y se depositan sobre el sustrato. Este depósito puede ser entendido por una simplificación significativa del proceso inherentemente complicado.

Al disociarse las moléculas, es decir fragmentarse, quedan radicales químicamente activos que tienden a enlazarse con otros elementos

Se depositan sobre la superficie del sustrato, colocado sobre uno de los electrodos; el aterrizado en nuestro caso, son aquellas especies que han alcanzado el equilibrio químico, en tanto que las inestables aun quedan a la espera de lograr enlazarse con otra molécula inestable y así recuperar su equilibrio químico o de lo contrario permanecer en estado gaseoso y ser expulsado de la cámara de reacción por medio de bomba de extracción.

Para sistemas de descarga gaseosa, tanto AC como DC, la tasa de

---

<sup>a</sup> Ya que los radicales neutros no responden al campo eléctrico, uno esperaría que el transporte de masa durante el proceso de depósito por plasma sea insensible a la aplicación de la polaridad eléctrica a los electrodos.

deposición catódica: electrodo vivo es distinta de la tasa de depósito anódica: electrodo aterrizado.

Lo anterior se aplica en tasa a lo siguiente.

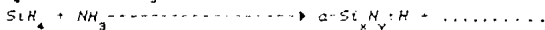
En sistemas de descarga gaseosa de corriente alterna, en donde, la polaridad de uno de los electrodos cambia periódicamente en tanto que la otra permanece fija, se supone que los iones que no siguen al campo eléctrico de alta frecuencia, no juegan ningún otro papel que el de ser fuente de electrones. Sin embargo, los electrones debido a su alta movilidad, continuamente desaparecen del plasma cuando son absorbidos por la pared y los electrodos. Esto ocasiona que el plasma asuma un potencial positivo neto con respecto a la pared y los electrodos en ciclos.

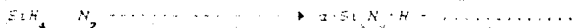
En las envolturas que son adyacentes a los electrodos, hay campos netos DC creados. La intensidad de campo neto sobre la envoltura del electrodo depende del potencial del plasma, de los detalles de acoplamiento eléctrico y de la amplitud de la fuente de poder de alta frecuencia.

En general, los potenciales envolventes que se promedian en el tiempo y que son de alrededor de las amplitudes del voltaje de la fuente de poder, son distintos para el electrodo vivo que para el aterrizado, creándose una asimetría. Estos potenciales DC netos pueden superponer su efecto de creación de radicales condensables en el plasma RF, causando lo que se ha concluido sobre las tasas de depósito.

Por otro lado, aunque el bombardeo de iones no contribuye mucho al crecimiento de la película, sí puede afectar tanto las propiedades de la película depositada como la tasa de depósito, siendo mayor el efecto si la energía del ion es grande. Así como ya se dijo, el potencial de las paredes negativo respecto al plasma es diferente para el electrodo vivo que para el aterrizado. Como consecuencia la energía con que golpean los iones es diferente y por ende las tasas de depósito.

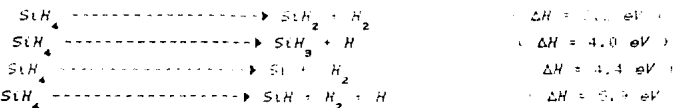
Para preparar películas delgadas de Nitruro de Silicio se emplean básicamente dos mezclas distintas de gases: Una consiste en añadir al Silano  $\text{SiH}_4$  Amoníaco  $\text{NH}_3$  y la otra consiste en agregarle Nitrogeno  $\text{N}_2$





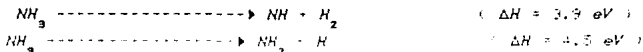
La descomposición del gas puede proporcionar una visión útil de los procesos iniciales más probables en la descarga gaseosa.

El impacto electrónico del  $\text{SiH}_4$  produce en una reacción inicial productos como los que siguen:

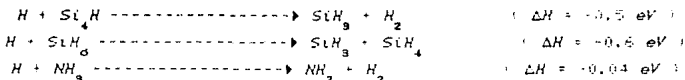


donde  $\Delta H$  es la entalpía (calor de formación)

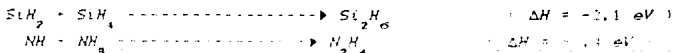
La descomposición por plasma del  $\text{NH}_3$  es inferido de lo que ocurre a través de la etapa inicial siguiente:



Las reacciones secundarias entre los fragmentos neutros y el gas reactante también tiene lugar en el plasma. La reacción de extracción por Hidrogeno atómico crea rápidamente radicales a través de procesos exotérmicos tales como:



También tienen lugar reacciones moleculares por radical:



Un impacto electrónico de alta energía con moléculas produce especies que emiten luz tal como  $\text{SiH}^*$ ,  $\text{SiH}_2^*$ ,  $\text{H}^*$ ,  $\text{NH}^*$  y  $\text{N}_2^*$ , etc. De tal manera que el plasma emite luz de una coloración característica.

También puede suceder que electrones con una energía mayor que 10 eV puedan producir especies iónicas  $\text{SiH}_2^+$ ,  $\text{SiH}_3^+$  y  $\text{SiH}^+$ . Debido a que la función de distribución electrónica tiene su máximo para energías

de unos pocos electron-volts y una cola pequeña que se extiende a más de 10 eV. la mayoría de productos en el plasma son radicales neutros y el número de especies iónicas es muy pequeño. Esto hace que el flujo de iones hacia la superficie sea también pequeño, y contribuya poco a la tasa de depósito. Así, es probable que el depósito en la película delgada ocurra a través de la difusión de radicales neutros hacia la superficie que crece.

En 1975, W. Spear y P. Le Comber consiguieron obtener a-Si tipo n y p en el proceso de crecimiento por descomposición por descarga gaseosa del Silano ( $\text{SiH}_4$ ). Para obtener capas tipo n, al silano se le adiciona Fosfina ( $\text{PH}_3$ ), y para que se formen películas tipo p se le adiciona Diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). ( Taqueña, Cap 7, 1983 ).

## 1.2. TEORÍA DE BANDAS

Para establecer la ecuación de Schrödinger de los electrones, consideramos antes la ecuación de Schrödinger del cristal

$$H\psi = E\psi \quad (1.2.1)$$

donde

$H$  es el operador de Hamilton.

$\psi$  es la función de onda propia del operador

$E$  es el valor propio de la energía

En este caso la función de onda  $\psi$  es dependiente de todos los electrones y de los núcleos atómicos  $F_j$ ; es decir,

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_n; F_1, \dots, F_n) \quad (1.2.2)$$

Considerando los términos que comprende el operador de Hamilton, se tiene:

$$\left( \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_\alpha \left( -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2}{|r_{i\alpha} - r_{j\beta}|} + V_0(r_1, \dots, r_n) \right) \psi = E \psi \quad (1.2.3)$$

el primer término del miembro de la izquierda representa al operador de energía cinética de los electrones, el segundo el operador de energía cinética de los núcleos, el tercero la energía de interacción electron - electron, el cuarto la energía potencial de interacción de núcleos de dos en dos, el quinto la energía potencial de interacción de los electrones con los núcleos.

En la práctica es imposible resolver de manera exacta esta ecuación, por lo que es necesario recurrir a aproximaciones (adiabáticas, de valencia y semielectrónica o de campo central).

Mediante la aproximación adiabática se llega a establecer la ecuación de Schrödinger para los electrones, suponiendo que los núcleos están en reposo o eligiendo la energía de interacción  $V_0$  de tal manera que  $V_0$  se convierta en cero ( $V_0 = 0$ ). En el caso de la aproximación de valencia; en la que todos los electrones del átomo salvo los de valencia, junto con el núcleo forman un núcleo

átomo fijo, se establece la ecuación de Schrödinger sólo para electrones de valencia, en lugar de considerar a todos los electrones y núcleos. La ecuación de Schrödinger resultante se escribe entonces sólo para electrones de valencia, los cuales se mueven en el campo de potencial de iones fijos. Finalmente por medio de la aproximación monoeléctrica (de electrones independientes o de campo central) en la que la energía de interacción entre pares de electrones se sustituye por la interacción de cada electrón con el promedio de todos los demás electrones; es decir, el término de energía potencial de interacción electrón - electrón en la ecuación (1.2.3) se puede expresar como:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = \sum_i U_i(r_i) \quad (1.2.4)$$

donde  $U_i(r_i)$  es la energía potencial del  $i$ -ésimo electrón en el campo promedio de todos los demás electrones.

A continuación se une este término con la energía potencial de interacción de electrones con los iones como

$$U(r_1, \dots, r_N) = \sum_i U_p(r_i) \quad (1.2.5)$$

Este potencial resultante es periódico con la periodicidad de la red. Así el potencial promedio total:

$$U_i(r_i) + U_p(r_i) = V_p(r_i) \quad (1.2.6)$$

es también un potencial periódico. El hamiltoniano se simplifica radicalmente y la ecuación de Schrödinger queda finalmente

$$\left[ \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_p(r_i) \right) \right] \Psi_0 = E \Psi_0 \quad (1.2.7a)$$

o

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i + V_p(r_i) \Psi_i = E_i \Psi_i \quad i = 1, \dots, N \quad (1.2.7b)$$

los  $N$  - electrones se distribuirán entre los  $\Psi_i$  estados dados por la solución de la ecuación anterior.

Debido a la estructura del hamiltoniano, la función de onda  $\Psi$  del sistema de electrones (sin considerar el espín del electrón) se expresa como el producto de las funciones de onda individuales.

$$\Psi(r_1, \dots, r_n) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_n(r_n) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(r_i) \quad (1.2.8)$$

De donde la ecuación (1.2.7.a,b) se separa en forma obvia en  $(N)$  ecuaciones, siendo  $i$  el número de electrones de valencia y  $N$  el número de átomos.

Cada una de la misma forma y depende de una sola variable  $(r_i)$ . La energía total del sistema es igual a la suma de las energías

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n = \sum_{i=1}^n E_i \quad (1.2.9)$$

la dificultad práctica del procedimiento anterior es encontrar  $\Psi_i$ , sin embargo existen algoritmos numéricos que lo evalúan autocónsistentemente.

Existe un teorema llamado de Bloch<sup>7</sup> que predice el comportamiento de las funciones de onda. Este está relacionado con la periodicidad del potencial.

La ecuación de Schrödinger para un solo electron dentro de la función potencial periódica

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_p) \Psi(x) = 0 \quad (1.2.10)$$

genera soluciones, cuyo periodo es igual al de la red. Representan estas, ondas planas moduladas por cierta función con la periodicidad de la red; es decir, las soluciones son de la forma:

$$\Psi_i(r) = U_i(r) \exp[i(kr)] \quad (1.2.11)$$

aquí  $U_i(r)$  es una función periódica, con periodo igual al de la red, que depende del vector de onda  $k$ .

La función de Bloch se puede considerar como la manera más general de escribir una solución de la ecuación de Schrödinger que conduce a

---

<sup>7</sup>Físico del estado sólido y de semiconductores. *Memorias Físicas*, México, México, 1976.



la misma densidad de probabilidad  $\Psi^*\Psi$  en cada celda unitaria del cristal.

Analicémos por último el espectro energético de los electrones en el cristal a través del modelo de Kronig - Penney<sup>8</sup>. Este caso aunque particular nos permite ver las propiedades generales de las soluciones de una ecuación del tipo (1.1.1). Supone este una dependencia particular de la energía potencial del electrón respecto de la distancia interatómica.

Para un cristal finito las soluciones que satisfagan la ecuación de Schrödinger y a la vez las condiciones de frontera pueden encontrarse pero, solo para ciertos valores propios, los cuales dependen en gran medida de la forma del potencial  $V(x)$ .

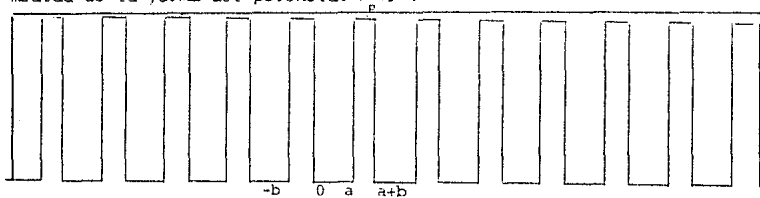


Fig. 1.2. Potencial periódico de pozo cuadrado

para ilustrar las características cuánticas de los electrones en redes cuánticas.

Cada valor propio  $E_k$  de energía tiene dos valores relacionados con el vector de onda  $K$ , a consecuencia de lo cual los valores permitidos de  $k$  forman un conjunto discreto, y surgen bandas permitidas y prohibidas.

#### CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES

En agrupaciones atómicas grandes (sólidos) el número de niveles  $N$  es tan grande que forman una banda casi-continua de energía. En una banda de energía simple existen  $N$  estados cuánticos debido al

<sup>8</sup> Física del estado sólido y semiconductores. McMillan, Cap. 18. Ed. Limusa México, 1976.



definición dada la banda de conducción. Bajo la acción de un campo eléctrico exterior los electrones que llenan el nivel próximo al límite de ocupación empiezan a acelerarse y a pasar a niveles de energía libres más elevados dentro de la misma banda. En el cristal se producirá una corriente eléctrica.

Supongamos ahora que la banda de valencia está ocupada totalmente por electrones pero que se superpone a la siguiente banda permitida no ocupada por ellos. Si a este cristal se le aplica un campo eléctrico externo, los electrones empiezan a pasar a niveles de la banda libre y se produce corriente eléctrica.

En un cristal-aislante, la banda de valencia se halla por completo ocupada mientras que la de conducción se halla completamente vacía a cualquier temperatura entre el cero absoluto y la temperatura ambiente. Ninguna de las dos bandas contribuye a la conducción: la primera por no tener estados vacíos disponibles y la segunda por no tener electrones. Por consiguiente, dado que el número de portadores  $n$  es cero: la resistividad (definida más adelante como  $\rho = 1/n\mu$ ) es infinita y el cristal-aislante no conduce electricidad. Además la región de energía prohibida  $E_g$  es tan ancha que es prácticamente imposible a temperaturas físicamente posibles excitar térmicamente un número importante de portadores desde la banda de valencia hacia la de conducción. Ejemplos de la anchura de banda prohibida  $E_g$  en aislantes

DIAMANTE : 5.35 eV
DIOXIDO DE SILICIO : 4.0 eV
OXIDO DE CINC : 3.20 eV
CLORURO DE PLATA : 3.20 eV
OXIDO DE TITANIO : 3.00 eV
SULFURO DE CADMIO : 2.4 eV
NITRURO DE SILICIO : 4.00 eV

Tabla 1

En un cristal semiconductor las bandas de valencia y de conducción a temperatura cercana al cero absoluto se encuentran como en un aislante, totalmente ocupada y desocupada respectivamente. Pero si el

intervalo de energía prohibida es pequeño, se tiene que a temperatura ambiente hay una probabilidad estadística apreciable de que los electrones puedan excitarse térmicamente desde estados cercanos al nivel superior de la banda de valencia a la base inferior de la banda de conducción vacía. Se dispondrá en consecuencia de un número grande de electrones libres para la conducción de corrientes eléctricas en la banda superior - casi vacía - y además los estados electrónicos vacíos en la banda de valencia permiten que esta contribuya al flujo de corriente eléctrica a través del mecanismo de conducción por huecos - enlaces de valencia incompletos. Ejemplos de anchura de banda prohibida en semiconductores:

GERMANIO : 0.67 eV
SILICIO : 1.14 eV
ANTIMONIOURO DE INDIO : 0.35 eV
TELURIO : 1.5 eV

Tabla 2

En los semiconductores generalmente el número de portadores  $n$  (electrones de conducción, huecos) aumenta exponencialmente con la temperatura. En Silicio  $Si^{14}$  se tiene por ejemplo:

$n \cong 10^0$ portadores $cm^3$ a $100^\circ K$
$n \cong 10^{15}$ portadores $cm^3$ a $300^\circ K$
$n \cong 10^{17}$ portadores $cm^3$ a $500^\circ K$
$n \cong 10^{19}$ portadores $cm^3$ a $1000^\circ K$

Tabla 3

En los semiconductores va a ser posible hablar de dos clases distintas de estos:

1. SEMICONDUCTORES INTRINSECO
2. SEMICONDUCTORES EXTRINSECOS

Los intrinsecos van a ser aquellos en los que a causa de la ruptura de los enlaces de valencia se forma un número igual de electrones libres y de huecos - enlaces de valencia incompletos.

Aquellos semiconductores donde las impurezas proporcionan portadores de carga en exceso se llaman extrinsecos o de impurezas. Aquí hay que distinguir dos casos:

a.- Los electrones libres de conducción son los portadores de carga mayoritarios y los huecos los minoritarios. El semiconductor se llama extrínseco tipo n.

b.- Los portadores de carga mayoritarios son los huecos y los electrones son los portadores de carga minoritarios. El semiconductor se llama extrínseco tipo p.

Aquel semiconductor cuya corriente se transfiere por los portadores de carga negativos y positivos; es decir, que presentan conductancia mixta se llaman SEMICONDUCTORES COMPENSADOS.

Si el número de electrones no basta para llenar por completo la banda de energía, sino que la deja llena en parte, muchos de estos pueden comportarse como electrones libres y sirven como portadores de carga a cualquier temperatura. En tal caso se tiene un CONDUCTOR. En las cercanías del cero absoluto, el número de portadores es de:

$$n \approx 10^{22} \text{ portadores cm}^3$$

Ejemplos de buenos conductores: metales monovalentes (cobre, plata, oro, litio, sodio, potasio, rubidio y cesio).

Se puede decir que un conductor es toda sustancia en la que a temperatura del cero absoluto, la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra inmediatamente adyacente a la energía del último estado electrónico ocupado. En otras palabras, un conductor es aquel sólido cuya energía de Fermi  $E_f$  cae en el punto medio de una banda permitida. Un aislante es toda sustancia en la que, a temperaturas muy próximas al cero absoluto, la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra separada de la energía del último estado electrónico ocupado por un intervalo finito y grande de energías; es decir, la energía de Fermi de un aislante está situada en medio de la banda prohibida y muy alejado de las permitidas.

Por otro lado, un semiconductor es un aislante tal que a temperatura ambiente, el tope de la última banda ocupada y el fondo de la primera banda vacía se encuentran más cerca que en el aislante. El nivel de Fermi está más cerca de la banda de valencia cuando el semiconductor extrínseco es tipo p.

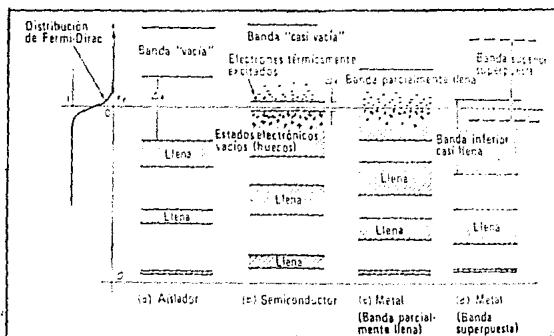


Fig. 1.3. Diagrama de las bandas de energía de: a) Aislante, b) Semiconductor, c) conductor metálico (banda parcialmente llena) y d) conductor metálico (bandas superpuestas). Tomada del libro de McValvey.

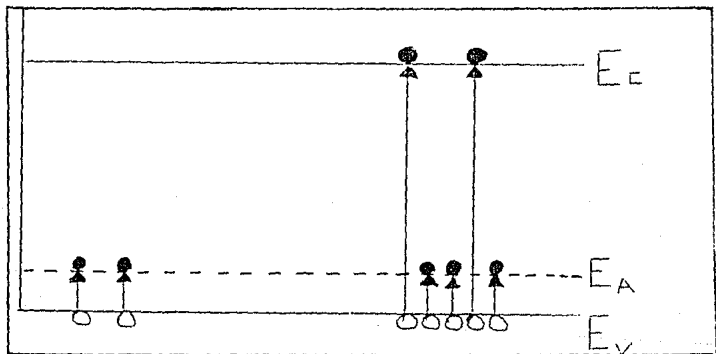


Fig. 1.4. Semiconductor Extrínseco tipo p.

Diagrama energético

y más cerca de la banda de conducción cuando el semiconductor es extrínseco tipo n.

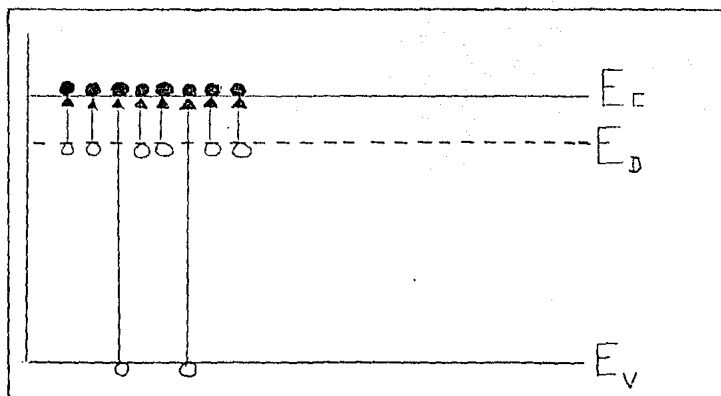


Fig 1.5. Semiconductor extrínseco tipo n.  
Diagrama energético.

En otros términos, es un aislante en el que la banda prohibida tiene una anchura menor que este y es tal que a temperatura ambiente se pueden excitar electrones desde la banda de valencia hacia la de conducción.

En semiconductores intrínsecos, el nivel de Fermi  $E_f$  también está situado en la mitad de la banda prohibida.

## CONCENTRACION DE PORTADORES

Para determinar la concentración de portadores de carga en un semiconductor intrínseco es necesario determinar el número real de estados ocupados por electrones y huecos en la bandas de valencia o de conducción según sea el caso.

La concentración de electrones con energía  $E$  entre  $E_1$  y  $E_2$  es:

$$n = \int_{E_1}^{E_2} f(E, T) N(E) dE \quad (1.2.13)$$

utilizando el resultado:

$$N(E) = 4\pi \left( \frac{2m_n}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (1.2.14)$$

ya la función de distribución de Fermi - Dirac para el caso no degenerado ( $E_c - E_f \gg kT$ ) y a temperatura ambiente, se obtiene integrando desde el fondo de la banda de conducción  $E_c$  hasta infinito, el resultado es:

$$n_0 = N_c \exp \left( - \frac{E_c - E_f}{kT} \right) \quad (1.2.15)$$

$N_c$  es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción, para huecos en la banda de valencia, se hace un cálculo similar, el resultado es:

$$p_0 = N_v \exp \left( - \frac{E_v - E_f}{kT} \right) \quad (1.2.16)$$

$N_v$  es la densidad efectiva de estados en la banda de valencia.

## PROBABILIDAD DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

Caracterizo esta la probabilidad de que un estado a nivel de energía  $E$  este ocupado por un electron de energía  $E$



$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)}$$

donde

$k$  es la constante de Boltzmann

$T$  es la temperatura absoluta

$E_f$  es la energía de Fermi

La función de Fermi-Dirac se cumple en condiciones de equilibrio térmico para las partículas de espín semientero ( $1/2$ ) que obedecen al principio de exclusión de Pauli.

La probabilidad de que en un estado de energía  $E$  no haya un electrón, sino que en este haya un hueco es:

$$f_{op}(E) = 1 - f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_f - E}{kT}\right)} \quad (1.2.18)$$

es decir, para huecos, la función de distribución es análoga a la función de distribución para los electrones si se cuenta la energía de los huecos desde el nivel de Fermi en sentido opuesto en comparación con el sentido de lectura de la energía para los electrones.

Cuando  $T = 0$

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} = \begin{cases} 0 & \text{si } E > E_f \\ 1 & \text{si } E < E_f \end{cases} \quad (1.2.19)$$

### FUNCIÓN DENSIDAD DE ESTADOS

Al número de estados cuánticos en el intervalo unitario de energía para el cristal de volumen unitario se le llama densidad de estados: se define este tal que  $N(E) \cdot dE$  sean los estados cuánticos en el intervalo de energías desde  $E$  hasta  $E + dE$  por unidad de volumen

$$g(E) = N(E) \cdot dE = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_E^{E+dE} dk_x dk_y dk_z \quad (1.2.20)$$

En la aproximación de la masa efectiva las superficies de igual

energía de las bandas de valencia y de conducción son elipsoides.

$$E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z} \quad (1.2.21)$$

Para calcular explícitamente N(E) en la banda de conducción:

1. Se considera la magnitud del volumen del elipsoide E(K)

$$dV_E = \frac{4}{3} \pi ab^2 = \frac{4\pi}{3h^3} (2m_x m_y m_z)^{1/2} (E - E_c)^{3/2} \quad (1.2.22)$$

2. Se toma el volumen esférico comprendido entre dos superficies isenergéticas con las respectivas energías.

$$E_1 = E \text{ constante y } E_2 = E - \Delta E = \text{constante}$$

este volumen es:

$$\int_E^{E+dE} dK_x dK_y dK_z = \frac{dV}{dE} dE \quad (1.2.23)$$

así, derivando

$$dV'(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_x m_y m_z)^{1/2} (E - E_c)^{1/2} dE \quad (1.2.24)$$

3. Sustituyendo (1.2.24) en (1.2.20) se obtiene:

$$dN = 4\pi \left( \frac{2}{h^2} \right)^{3/2} (m_x m_y m_z)^{1/2} (E - E_c)^{1/2} dE \quad (1.2.25)$$

Posteriormente  $m_x m_y m_z = m_n^3$  masa efectiva del electrón en la banda de conducción; y  $m_x m_y m_z = m_h^3$  masa efectiva del hueco en la banda de valencia. Se obtiene:

$$N(E) = 4\pi \left( \frac{2m_n^3}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \text{ para el fondo de la banda de conducción y} \quad (1.2.26)$$

$$N(E) = 4\pi \left( \frac{2m_h^3}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_v)^{1/2} \text{ para el techo de la banda de valencia} \quad (1.2.27)$$

## INTRODUCCION

Se ha visto que la periodicidad de los materiales cristalinos repercute en el comportamiento de los electrones en el sólido. Consecuencia de ello es que en el material cristalino se puede marcar cada eigenestado de la energía con un vector de propagación  $K$ , siendo este vector un buen número cuántico.

La aproximación de un solo electrón conduce a funciones de onda de un solo electrón del tipo de Bloch y a la existencia de bandas prohibidas y permitidas; es decir, los eigenestados de energías son funciones continuas de  $K$  en cada banda permitida y cada una de estas tiene bordes bien definidos correspondientes al máximo y mínimo donde la densidad de estados  $N(E)$  se aproxima a cero. Además dada la forma de las eigenfunciones, estos eigenestados son extendidos, en el sentido de que un electrón con una energía dada puede ser encontrado en cualquier lugar en el espacio con igual probabilidad.

Veremos en este capítulo, que les sucede a estas propiedades características cuando la estructura es desordenada, y cuáles son las características generales en la estructura electrónica de un sólido amorfo.

La teoría de la estructura electrónica de los materiales desordenados no está tan desarrollada como la de los materiales cristalinos. Esto sin duda se debe a las serias dificultades con que se han encontrado los teóricos sin la simplicidad matemática que permite el orden de largo alcance y por ende sin el teorema de Bloch.

Por otro lado, los experimentales se han encontrado con datos y curvas que típicamente son menos estructurados y agudos, y en ocasiones vanos e inconsistentes en parte por la interpretación de estas en base a los conceptos teóricos y en parte debido a la dificultad que presenta la irreproducibilidad de preparación, cosa muy frecuente en estos materiales.

Sin embargo, en la última década se han desarrollado una gran cantidad de trabajos tanto experimentales como teóricos que

correlacionan con bastante éxito. las características electrónicas observadas a unos pocos conceptos teóricos basados sobre modelos bastante simplificados.

Para el estudio de los sólidos amorfos, en este trabajo se tomara como base el modelo más simple posible, pero que incorpora las propiedades básicas de los materiales desordenados. El modelo Mott-CFO<sup>9</sup> de bandas con colas de estados localizados y agudas energías de transición a estados extendidos (bordes de movilidad  $E_v$ ,  $E_v$ ,  $E_c$ ,  $E_c$ ) logra esto y es en consecuencia el que más se ha usado hasta la fecha. Dicho modelo puede ser considerado como una extrapolación de los resultados presentados por Mott para cristales imperfectos. En este modelo se toma como punto de partida una banda aislada de un cristal perfecto y se analizan los cambios en la banda y en las funciones de onda cuando se introduce continuamente un proceso de desorden (por ejemplo variando aleatoriamente el potencial).

Las características generales que presenta este modelo, son que al aumentar la aleatoriedad tanto en número como en intensidad las bandas se vuelven más extensas y cambia la naturaleza de las funciones de onda.

Por ejemplo tomando la última banda, se tiene (ver figura # 1.0):  
i.- Para energías  $E_c$ ,  $E_c$ ,  $E_c$ , los estados permanecen extendidos como en un material cristalino, pero con una longitud de coherencia finita). Los estados son extendidos en el sentido de que un portador de carga se puede encontrar con igual probabilidad en cualquier lugar del espacio dentro del sólido.

ii.- En las energías  $E_v$ ,  $E_v$  el carácter de las funciones cambia abruptamente de extendidos a localizados: así que para  $E = E_c$  y  $E = E_c$  hay colas de estados localizados, entendiéndose como estados localizados aquellos en que la amplitud de las funciones de onda es diferente de cero solamente en una región finita del espacio.

Es importante enfatizar que este modelo predice que los estados localizados y extendidos no pueden corresponder a la misma energía y si accidentalmente llegan a tener la misma energía, una perturbación

<sup>9</sup>Mott(1971)- CFO-Cohen, Fritzsche, Ovshinsky(1970)

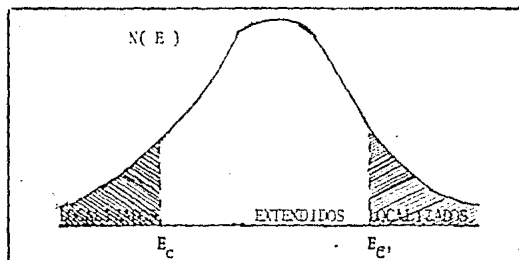


Fig 1.6. Modelo Mott - CFO

Los estados localizados se han rayado. Los valores de la energía  $E_c$  y  $E_c'$  separan las regiones de energía en que los estados están localizados y extendidos.

Infinitesimal mezclaría los dos estados transformándolos en extendidos. De esto se deriva entonces, que debe haber para cada banda las energías características: En nuestro ejemplo  $E_c$  y  $E_c'$  que separan las regiones de estados localizados de la de estados extendidos. Tales energías son límites de movilidad ya que separan estados extendidos en donde los electrones o huecos son móviles, de estados localizados en donde los electrones o huecos son prácticamente inmóviles.

En semiconductores amorfos las propiedades de transporte pueden visualizarse a partir de un modelo de bandas de movilidad con una banda de valencia de movilidad para con una zona de estados localizados (Área rayada sobre  $E_c$ , fig # 1.7) y con una banda de conducción de movilidad con estados localizados por abajo de  $E_c'$  (ver figura # 1.7).

El modelo anterior se aplica bien a sólidos no cristalinos covalentes como Si, Ge, etc. e ideales, en los cuales el requerimiento de valencia de cada átomo está totalmente satisfecho sin embargo en los materiales amorfos reales además del desorden existen defectos tales como enlaces sueltos, extremos de cadenas, etc. en grado variable. Debido a esto se han desarrollado modelos similares

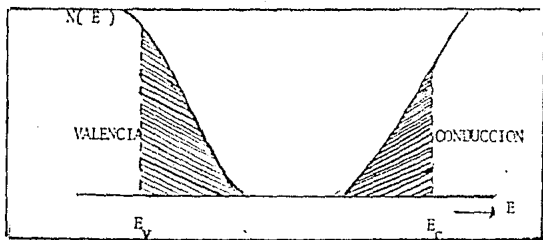


Fig 1.7. Dependencia de la densidad de estados respecto de la energía para sólidos amorfos.

que predicen que además de los estados de las colas de la banda generados por el desorden, existen estados muy adentro del gap de movilidad generados por los defectos mencionados anteriormente, de manera que un modelo más real da un esquema de la densidad de estados como el mostrado en la figura 1.8.

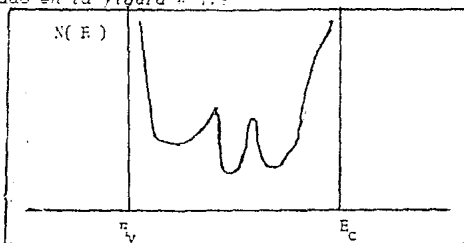


Fig 1.8. Densidad de estados en un material amorfo real.

#### MECANISMOS DE TRANSPORTE

En semiconductores amorfos donde la energía de Fermi  $E_f$  cae dentro del rango de energías donde los estados son localizados, son posibles como mecanismos de transporte de carga: A temperatura ambiente el de atrapamiento múltiple y a bajas temperaturas el de saltos.

#### a) ATRAPAMIENTO MÚLTIPLE

Este mecanismo de transporte involucra como portadores de carga

electrones y huecos en estados extendidos y en estados localizados. (fig # 1.9). Los electrones y huecos que se encuentran en los estados extendidos dentro del intervalo  $\Delta E$  de los bordes de movilidad ( $E_V - E_C$ ) son los móviles y por tanto los que transportan la carga; sin embargo su movimiento es afectado por electrones o huecos que se sitúan en estados localizados en la brecha de movilidad, ya que estos funcionan como trampas o centros de recombinación.

Dependiendo de la distancia a que se encuentran dichos electrones o huecos en la brecha de movilidad a partir del borde de movilidad, las trampas pueden ser: Superficiales y Profundas; en tanto que los centros de recombinación pueden ser de electrones y huecos.

Cuando la recombinación ocurre a través del mecanismo de atrapamiento múltiple, es aplicable la teoría de Schockley y Read, la cual al dar la recombinación de electrones y huecos involucra

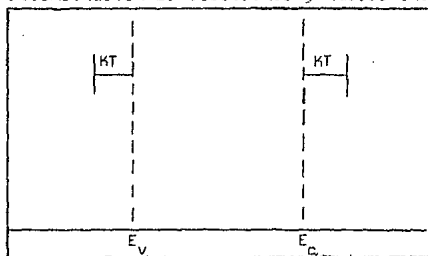


Fig. 1.9. Atrapamiento Múltiple.

transiciones desde estados en las bandas de movilidad hacia trampas y desde las trampas hacia las bandas de movilidad.

El mecanismo de atrapamiento múltiple implica procesos de captura e emisión de electrones y huecos. Los procesos de captura son descritos por los procesos de atrapamiento  $b_n(E)$  y  $b_p(E)$ , en tanto que los de emisión están descritos por las razones de emisión térmicas  $a_n(E)$  y  $a_p(E)$  (ver figura # 1.10).

Los coeficientes de atrapamiento  $b_n(E)$  y  $b_p(E)$  proporcionan la probabilidad promedio de que electrones o huecos móviles sean capturados por una trampa de energía  $E$  por unidad de tiempo. Las

probabilidades de emisión por unidad de tiempo son descritas por los coeficientes  $a_n(E)$  y  $a_p(E)$ .

Las razones de emisión térmica están dadas por:

$$a_n = b_n N_c \exp \left[ - \frac{E_c - E}{kT} \right]$$

$N_c$  es la densidad de estados efectiva en la banda de conducción

$$a_p = b_p N_v \exp \left[ - \frac{E - E_v}{kT} \right]$$

$N_v$  es la densidad de estados efectiva en la banda de valencia

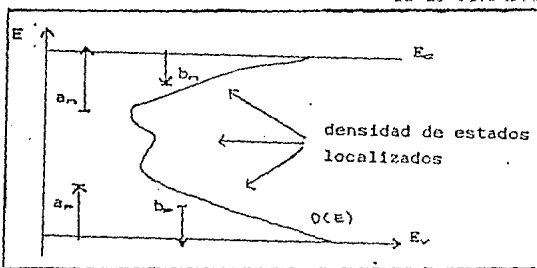


Fig. 1.10. Esquema mostrando las transiciones electrónicas que describen los coeficientes  $a_n(E)$ ,  $a_p(E)$ ,  $b_n(E)$  y  $b_p(E)$  respectivamente: de una trampa a la banda de conducción de la banda de valencia a una trampa, de la banda de conducción a una trampa y de una trampa a la banda de valencia. Las flechas para  $a_p$  y  $b_p$  van en dirección contraria a la dada en la figura si se consideran como transiciones de huecos.

Al tiempo que transcurre antes de que un portador móvil sea atrapado se le llama tiempo de captura. En tanto que al tiempo en que un portador permanece atrapado se le llama tiempo de emisión, los cuales vienen dados en términos de las razones de emisión



$$\tau_n(E) = \frac{1}{a_n(E)} = (b_n N_c)^{-1} \exp\left(\frac{E_c - E}{kT}\right) \quad \text{para electrones} \quad (1.3.2)$$

$$\tau_p(E) = \frac{1}{b_p N_v \exp\left(\frac{E - E_v}{kT}\right)} = b_p N_v^{-1} \exp\left(\frac{E - E_v}{kT}\right) \quad \text{para huecos} \quad (1.3.3)$$

De aquí puede observarse que mientras más profunda sea una trampa para un electrón; es decir, la trampa esté más alejada de la banda de conducción, más tardará el electrón en ser liberado por efectos térmicos. En tanto que mientras más profunda sea una trampa para un hueco; es decir, más alejada de la banda de valencia, más tiempo permanecerá el hueco en ésta.

La evaluación de la conductividad  $\sigma$  en base a la ecuación  $\sigma = n\mu_e$  nos lleva a una energía de activación en  $\sigma$ : es decir, en este tipo de conducción, en el caso en que los electrones sean los portadores mayoritarios es:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) \quad (1.3.4)$$

donde  $E_c - E_t$  es la energía de activación y  $\sigma_0 = e \mu_e g E_c - kT$

La expresión anterior es similar a la de un semiconductor cristalino con la diferencia de que en el caso amorfo la movilidad promedio  $\mu$  es de dos o tres ordenes de magnitud menor que en el caso cristalino. Esto es básicamente una consecuencia de la presencia de trampas o centros de recombinación.

Es importante señalar que en el caso cristalino, la densidad de estados  $N(E)$  se corta y se tiene en consecuencia una energía de activación bien definida en  $\sigma$  debido a el gap energético. En el caso amorfo no se observan cortes abruptos en la densidad de estados  $N(E)$  y la energía de activación tiene otro origen: se habla en este caso de la existencia de un gap de movilidad  $E_c - E_v$  en vez de un gap en la densidad de estados. Como se muestra en la figura 4.1.1.

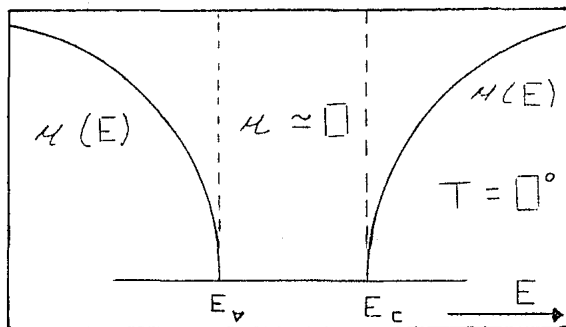


Fig. 1.11 Dependencia de la movilidad  $\mu$  respecto de la energía en un material amorfo.

#### b. MODELO DE CONDUCCION POR SALTOS HOPPING MODEL

En este modelo se supone que todos los portadores de carga están en los estados localizados en la brecha de movilidad y el transporte ocurre por "saltos" Tunnelaje entre estados localizados e isoenergéticos con una distribución aleatoria de separaciones. Los procesos de tunelaje son usualmente inelásticos e involucran emisión y absorción de fonones (vibraciones acústicas de la red).

Dentro de este modelo distinguiremos dos casos:

- 1) Que la traslación de los portadores de carga sea de un estado localizado a otro y que la conducción este relacionada con los portadores excitados en las colas de las bandas PROCESO DE TUNELAJE ASISTIDO TERCAMENTE : en cuyo caso una energía de salto se añade a la energía de activación  $E - E_i$  que se necesita para llevar a un electrón hasta un estado localizado apropiado.
2. Que la conducción este relacionada con portadores que saltan

entre estados vecinos al nivel de Fermi. recuerdese que este se encuentra en la región de los estados localizados. En este caso también se distinguirán dos situaciones:

- a) Que el salto sea entre vecinos cercanos.
- b) Que los saltos sean más lejanos y tales que su magnitud depende de la temperatura T: en cuyo caso, se tienen saltos de alcance variable. En este caso el número y la energía de los fonones disponibles para la absorción disminuye, tal que el tunelaje se restringe a centros buscados que no son vecinos cercanos, pero que están energéticamente dentro del intervalo  $kT$ . Para este caso Hott encontró (1969 - 1972) la relación

$$\sigma = Cte \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right) \quad (1.3.5)$$

Ambegaokar, Halperin y Langer (1971) encontraron para  $T_0$

$$T_0 = \left( \frac{16 a^3}{k \beta E_f} \right)^{4/3} \quad (1.3.6)$$

siendo  $a$  el coeficiente de decaimiento exponencial de las funciones de onda localizadas. las cuales se supuso que son independientes de  $E$ . Esta derivación supuso que la densidad de estados en el nivel de Fermi  $\rho(E_f)$  es independiente hasta

$$|E_{\max} - E_f| = k T_0^{3/4} \quad (1.3.7)$$

Es importante señalar que cuando la energía  $E$  asociada a los portadores de carga barre los bordes, su velocidad media y consecuentemente su movilidad  $\mu$  se reduce aproximadamente una milésima. A éste hecho se le da el nombre de "SALTO DE MOVILIDAD".

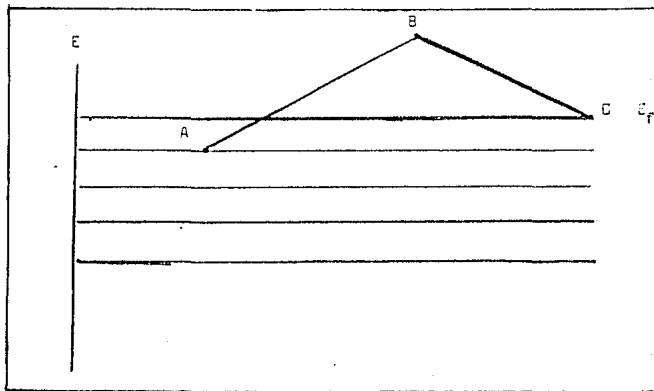
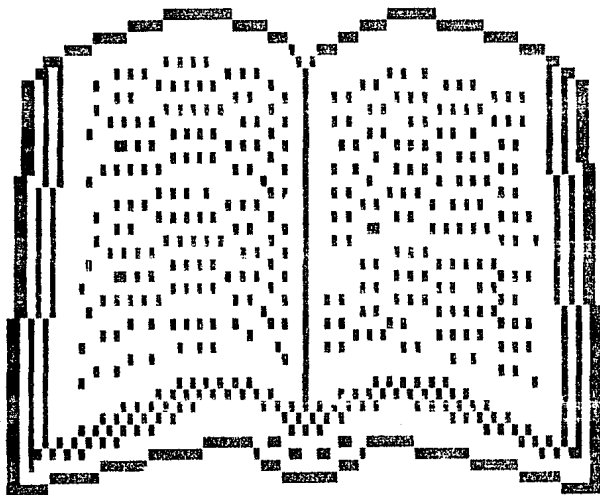


Fig. 1.12 Mecanismo de conducción a saltos. Figura tomada del libro Theory of electrons in a non crystalline medium. Mott and Davies.

# CAPITULO # 2

## AISLANTES



## 2. AISLANTES

### INTRODUCCION

A raíz de la guerra del Yom Kí Pur<sup>1</sup> y con el embargo petrolero de los países árabes a los países industrializados, éstos respondieron a dicho embargo con una nueva revolución industrial, en la cual aún hoy en día estamos inmersos.

Dentro de este contexto ha habido necesidad de buscar, hallar y desarrollar nuevos materiales que satisfagan las cada vez más numerosas necesidades industriales.

Los materiales aislantes no han sido la excepción y en la actualidad juegan un papel muy importante en la vida diaria. En particular, los dieléctricos depositados o crecidos en películas delgadas son de gran importancia para la ciencia, por su extensa aplicación en la industria microelectrónica, óptica y fotovoltaica. Estas aplicaciones se pueden clasificar en: Activas y pasivas. En el primer caso el aislante ejerce control sobre las cargas eléctricas; es decir, cumple una función de control sobre las cargas. Dentro de las aplicaciones posibles se tienen:

- a ) Puertas dieléctricas en transistores de película delgada ( TFT )
- b ) Electrografía
- c ) Elementos de memoria para computadora
- d ) Cámaras de televisión

En el segundo caso, en donde el aislante simplemente sirve para aislar cargas o conductores eléctricos, las posibles aplicaciones son:

- a ) Aislamiento eléctrico entre metales
- b ) Encapsulación de circuitos para protección del medio ambiente
- c ) Encapsulación de ciertos componentes de un circuito para evitar evaporación de algunos materiales durante tratamiento térmico.

---

<sup>1</sup> Festividad judía celebrada 15 días después del año nuevo judío ( Rosh Sana ) y que significa día de la expiación ( perdón )

- d ) Mascarillas para prevenir oxidación o difusión.
- e ) Mascarillas para ataque en estructura de capas múltiples.
- f ) Recubrimientos duros.
- g ) Recubrimientos, antirreflectantes para celdas solares y fotodetectores.

Este trabajo se centrará en el estudio de las propiedades eléctricas de los aislantes y sólo someramente en algunos aspectos ópticos.

### AISLANTES

Iniciemos este párrafo con la pregunta ¿Que cosa es un aislante? Podemos contestar de diversas maneras, entre ellas: Que es un material que presenta el efecto de electrización; es decir, que es capaz de mantener separadas las cargas de signos opuestos durante el tiempo de observación. Si entendemos como tiempo de decaimiento aquel en que empieza a perderse dicha separación de cargas, entonces podremos decir que un aislante es aquel en el que el tiempo de observación es menor que el tiempo de decaimiento. Como siempre es útil definir el caso ideal. Se puede definir al aislante ideal como aquel que puede mantener separadas las cargas por un tiempo sumamente grande ( $t_d \rightarrow \infty$ ). Es posible demostrar<sup>2</sup> que el tiempo de decaimiento  $t_d$  se relaciona con la conductividad eléctrica  $\sigma$  del material como:

$$t_d = \frac{\epsilon}{4\pi\sigma} \quad (2.1)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del medio. Así, otra definición del aislante ideal sería como aquel que tiene una conductividad eléctrica o nula; es decir,  $\sigma = 0$  y como  $J = \sigma E$ , entonces  $J = 0$ ; es decir, no permite el paso de ninguna corriente a través de él bajo ninguna intensidad de campo aplicada  $E$ .

En términos de la teoría de bandas y considerando únicamente la

---

<sup>2</sup>Física de Aislantes. Richard Williams. Ed. Trillas, México, 1974.  
Cap 2.

conducción electrónica intrínseca<sup>3</sup>, el aislante ideal que más se asemeja al caso ideal es un material en equilibrio térmico a temperatura ambiente  $T$ , que tiene un ancho de banda prohibida  $E_g = E_c - E_v$  mucho mayor que la energía térmica promedio de los electrones  $k_B T$  ( $E_g > 4eV$ ), de tal manera que su banda de valencia se encuentra completamente llena mientras que el número de electrones en su banda de conducción es prácticamente despreciable. La conducción electrónica intrínseca mencionada es entonces nula debido a la ausencia de portadores libres en las bandas.

En la realidad desafortunadamente sólo materiales sumamente puros pueden satisfacer esta condición, y solo dentro de un límite de intensidades de campo eléctrico aplicado. De hecho los aislantes reales pueden mostrar conducción en campos considerablemente más bajos que los requeridos para el proceso intrínseco en aislantes ideales. El propósito de este capítulo es mostrar y clasificar los mecanismos posibles de transporte de carga en aislantes reales. Esta información será fundamental para la interpretación de la caracterización eléctrica de los aislantes preparados y estudiados en este trabajo y para determinar cual es y en que condiciones, se prepara el mejor aislante para ciertas aplicaciones tecnológicas, concretamente las electrónicas.

### CLASIFICACION DE AISLANTES

Dependiendo de la pureza química de sus átomos constituyentes, se diría que los aislantes se clasifican en: Intrínsecos (sin impurezas) y Extrínsecos (con impurezas). En el caso extrínseco dependiendo de cuales sean los portadores de carga mayoritarios, diríamos que son extrínsecos tipo  $n$  aquellos cuyos portadores de carga mayoritarios son electrones y que los extrínsecos tipo  $p$  aquellos en que los huecos son mayoritarios.

---

<sup>3</sup> Se entiende por conducción electrónica intrínseca la debida al movimiento de electrones y huecos generados por pares térmicamente en las bandas de conducción y de valencia respectivamente.



En el diagrama de bandas para un aislante real habrá niveles de energía electrónica aislados y trampas electrónicas en la banda prohibida.

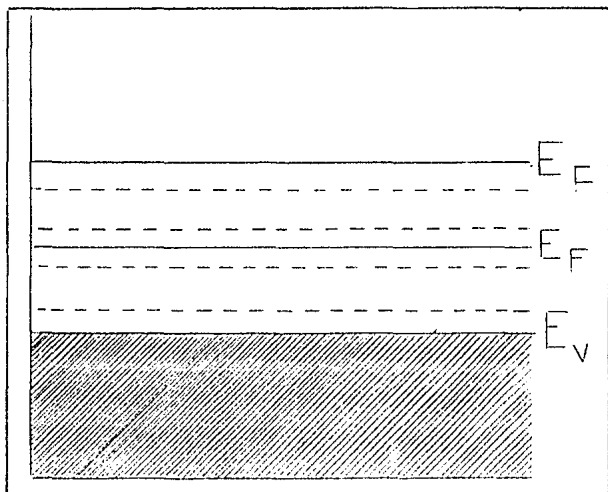


Fig 2.1. Diagrama de bandas para un aislante Real.

#### MECANISMOS DE TRANSPORTE EN AISLANTES

En aislantes se tienen tres mecanismos de transporte: 1) Por electrones, 2) Por iones y 3) Por polarones.

En el presente trabajo, se verán únicamente los dos primeros, del tercero solo se mencionará que existe en materiales polares<sup>4</sup> los cuales se caracterizan por tener propiedades ópticas dependientes de la temperatura.

<sup>4</sup> Formados por moléculas que tienen una polarización eléctrica intrínseca.

## a ) MECANISMO ELECTRONICO DE CONDUCCION

Cuando en un aislante la conducción es llevada a cabo por electrones, en teoría se distinguen los siguientes casos:

- 1 ) EMISION SCHOTTKY
- 2 ) EMISION POOLE-FRENKEL
- 3 ) TUNELAJE CUANTICO
- 4 ) CORRIENTES LIMITADAS POR CARGA ESPACIAL
- 5 ) CONDUCCION OHMICA

Generalmente, para estudiar el transporte electrónico de carga en aislantes se utiliza un metal como contacto: así nuestro marco de referencia es la interfaz metal-aislante.

Las relaciones entre las bandas de energía en el punto de encuentro del metal y el aislante definen el comportamiento de los contactos, los cuales por cierto influyen decisivamente en los mecanismos de conducción de los aislantes. Los tipos más importantes de contactos son<sup>5</sup>: 1 ) Los óhmicos y 2 ) Los de bloqueo.

Los contactos óhmicos son aquellos que siempre pueden proporcionar más portadores de los que el aislante puede transportar. Ver figura 2.2.

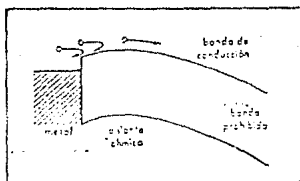


Fig 2. 2. Contactos Óhmicos.

En los contactos de bloqueo el aislante siempre puede llevar más portadores que los que el contacto ofrece. Ver figura 2.3

<sup>5</sup> Física de aislantes. Richard Williams. Ed. Trillas, México 1974. Cap

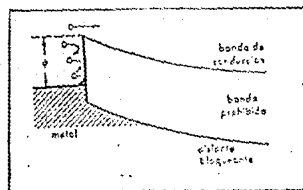


Fig 2.3. Contactos de bloques.

La naturaleza de dichos contactos depende básicamente de las funciones de trabajo  $\phi$  del metal y del aislante. ¿Pero, que es eso que llamamos funciones de trabajo?

Según Sze<sup>6</sup>, se define esta como la energía mínima requerida para que un electrón escape desde la superficie de un material hacia el vacío desde una energía inicial en el nivel de Fermi  $E_f$ .

Según Elias López Cruz<sup>7</sup>, en términos de las funciones de trabajo  $\phi$ , se diría que los contactos óhmicos son aquellos en que las funciones de trabajo de los aislantes son mayores que las de los metales; es decir,  $\phi_a > \phi_m$ , hay una diferencia de funciones de trabajo  $\phi_a - \phi_m$  por lo cual se crean acumulaciones de electrones en el aislante cerca de la interfase y las bandas se curvan hacia abajo. Ver fig 2.2.

Según el mismo autor, cuando la función de trabajo del metal  $\phi_m$  es mayor que la del aislante  $\phi_a$ ; es decir,  $\phi_m > \phi_a$  hay una transferencia de electrones desde el aislante hacia el metal, creando una zona de vaciamiento de electrones en el aislante cerca de la interfase. Dichos contactos son los de bloqueo. Ver fig 2.3.

Las definiciones de contactos óhmicos y de bloqueo en términos de la función de trabajo  $\phi$ , ha despreciado los estados superficiales que según Rhoderick<sup>8</sup> siempre existen en la superficie de un material o en

<sup>6</sup> Sze, 1981, cap pag

<sup>7</sup> Revista mexicana de física 26 . 2 : 1979 : 211-232.

<sup>8</sup> The physics of Schottky barrier. J. Phys D: Appl Phys, 1970, vol. 3

la superficie de unión de dos materiales.

Los estados superficiales, continúa Rhoderick, normalmente se distribuyen continuamente en energía dentro de la brecha prohibida, y pueden cargarse eléctricamente.

En la práctica los estados de interfase hacen que el potencial de contacto entre diferentes materiales sea independiente de sus funciones de trabajo. Sin embargo, generalmente estos estados no se toman en cuenta, debido a que por un lado, tomarlos en cuenta complica el tratamiento teórico y por otro lado en las teorías de uniones es más indispensable conocer el tamaño de la barrera que su origen.

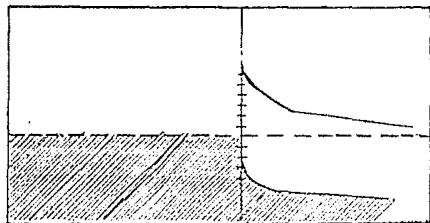


Fig 2.4. Contactos metal - semiconductor con estados superficiales.

#### a) EMISION SCHOTTKY

Esta es esencialmente emisión termiónica de portadores de carga desde un electrodo metálico hacia la banda de conducción del dieléctrico, cuando es aplicado un campo eléctrico, tomando en cuenta la disminución de la energía potencial inducida por la fuerza-imagen sobre los portadores.

Para electrones emitidos desde un contacto metálico hasta el vacío, la ecuación tiene la forma:

$$j = AT^2 \exp \left[ - \frac{\phi_m}{kT} \right] \quad (2.2)$$

donde  $A = 120 \frac{\text{amp}}{\text{cm}^2}$  y se le conoce como constante de Richardson,  $\phi_m$  es

la función de trabajo del metal.

Para deducir la corriente de emisión Schottky se considera que se tiene un contacto metálico bloqueante de tal manera que en ausencia de campos externos hay una barrera de potencial  $\phi_b$  entre el metal y el aislante como se muestra en la figura 2.5.

Al aplicar un campo eléctrico  $E$  que induzca el movimiento de electrones desde el metal hacia el aislante, y considerando la fuerza

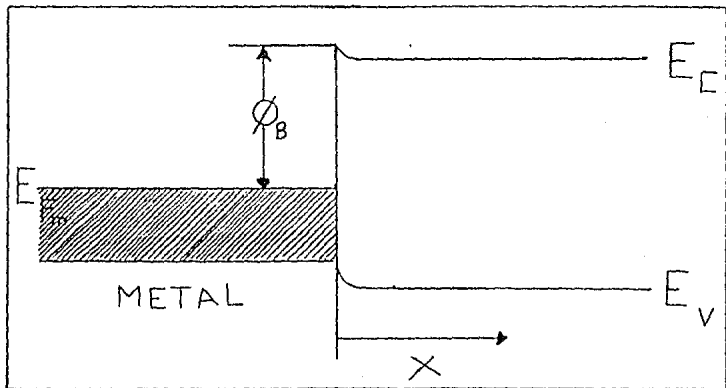


Fig. 2.5. Contacto metálico bloqueante para deducir la emisión Schottky.

imagen<sup>3</sup> sobre los electrones, se tiene una disminución de la altura de

3 Cuando un electrón está a una distancia  $x$  del metal, una carga positiva se induce sobre la superficie metálica. La fuerza de atracción entre el electrón y la carga inducida positiva es equivalente a la fuerza que existiría entre el electrón y una carga positiva igual localizada en  $-x$ . Esta carga positiva se conoce como la carga imagen. La fuerza atractiva, llamada fuerza imagen, está dada por:

$$F = \frac{q^2}{4\pi(2x)^2 \epsilon_0} = \frac{q^2}{16\pi \epsilon_0 x^2}$$

la barrera en una cantidad<sup>10</sup>

$$\Delta\phi = \left( \frac{qE}{4\pi\epsilon_i} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

donde  $\epsilon_i$  es la permitividad eléctrica del aislante.

De donde en la dirección X, la ecuación de Richardson queda:

$$J_x = AT^2 \exp \left[ - \frac{q(\phi_B - \left( \frac{qE}{4\pi\epsilon_i} \right)^{1/2})}{KT} \right] \quad (2.4)$$

donde

$\epsilon_i$  es la permitividad eléctrica del aislante

Ver figura 2.6

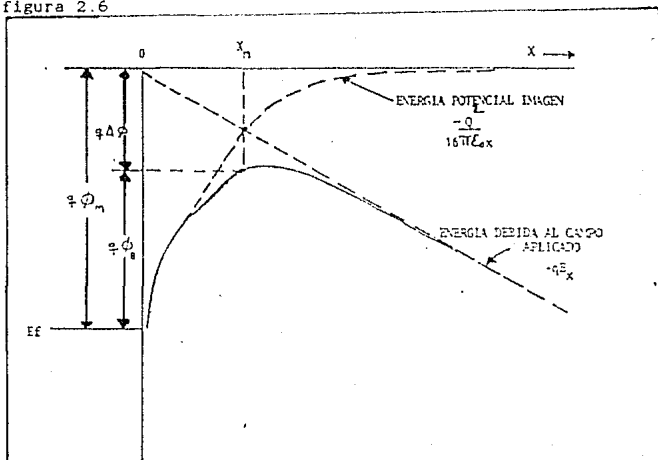


Fig. 2.6. Diagrama de bandas de energía entre una superficie metálica y un semiconductor. La función de trabajo del metal es  $\phi_m$ . La función de trabajo del semiconductor es  $\phi_s$ . La barrera de potencial es  $\phi_B$ . La distribución de energía de los electrones en el semiconductor es  $f(E)$ . La distribución de energía de los electrones en el campo es  $f(E_x)$ . La fuerza de imagen es  $F_i$ .

<sup>10</sup> Physics of Semiconductor Devices. S.M. Sze. Ed. Wiley Sons, New York 1961. 2nd Edition.

### b ) EMISION DE POOLE-FRENKEL

Segun Sze<sup>11</sup> tiene lugar esta en un dieléctrico de Poole-Frenkel, el cual se caracteriza por tener una distribución apreciable de estados de atrapamiento (trampas) dentro de la brecha prohibida. Dichos estados desempeñan el papel de cátodos, desde los cuales los electrones van a ser excitados hacia la banda de conducción del aislante.

La emisión de Poole-Frenkel, resulta de una emisión termiónica asistida por un campo eléctrico, de electrones atrapados (en estados situados en la brecha del aislante) hacia la banda de conducción del aislante. Ver figura 2.7

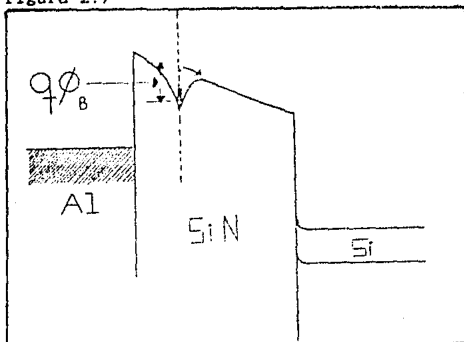


Fig 2.7. Emisión de Poole - Frenkel

Los electrones son excitados desde estados situados en la brecha prohibida hacia la banda de conducción.

Cuando los electrones son excitados desde trampas que poseen potenciales coulombianos hasta la banda de conducción, la expresión es virtualmente idéntica a la emisión de Schottky. Sin embargo aquí, la disminución de la altura de la barrera es:

$$\Delta\phi = \left( \frac{q}{\pi\epsilon_t} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

<sup>11</sup> Physics of semiconductors Devices. Ed Wiley & Sons. New York. Cap

que es mayor que en el caso de emisión Schottky por un factor de 2, ya que la barrera disminuye dos veces más debido a la inmovilidad de la carga positiva que queda al desocuparse la trampa. La corriente de emisión Poole - Frenkel queda entonces:

$$j \propto E \exp \left[ \frac{-q \left( \phi_B - \left( \frac{qE}{\pi \epsilon_1} \right)^{1/2} \right)}{kT} \right] \quad (2.6)$$

donde  $E$  es el campo eléctrico,  $\phi_B$  es la altura de la barrera,  $\epsilon_1$  es la permitividad dinámica del aislante.

De la expresión dada se ve que a altas intensidades de campo  $E$ , la corriente varía exponencialmente con la raíz cuadrada del campo.

Se ha encontrado que a temperatura ambiente para un campo  $E$  dado, las características de una gráfica de densidad de corriente  $J$  versus intensidad de campo  $E$  son independientes del espesor de la película, del área de los electrodos y de su polaridad. Estos resultados sugieren fuertemente que la emisión de Poole-Frenkel es debida a efectos de volumen, en tanto que la de Schottky es debida a efectos de borde.

La emisión de Poole-Frenkel acontece a altas intensidades de campo  $E$  y a temperaturas que van desde la ambiente hacia arriba, aunque ya a altas intensidades y altas temperaturas predomina de manera única.

### c ) EMISION POR CAMPO O TUNELAJE

El tunelaje es un proceso mecánico cuántico sin análogo clásico, que como veremos puede entrar en el problema de conducción eléctrica a través de películas-aislantes de diferente manera.

Si se tiene una película - aislante en una estructura metal-aislante-metal.

La corriente de tunelaje que fluirá a través del aislante bajo la aplicación de un campo eléctrico depende de la probabilidad de tunelaje  $P(E)^{12}$ , así como del número de electrones con suficiente

<sup>12</sup>Debida a Wentzel, Kramers y Brillouin ( WKB ) y dada por la integral de tunelaje



energía que inciden sobre la superficie metálica,  $N(E)$ .

La ecuación que permite calcular dicha corriente de tunelaje es:

$$j = e \int N(E_x) P(E_x) dx \quad (2.7)$$

sobre el rango apropiado.

Meyerhofer<sup>13</sup> menciona que hay varias maneras en las cuales el tunelaje puede contribuir a la conducción eléctrica, dependiendo del espesor de la película-aislante, tamaño del gap e intensidad del campo eléctrico aplicado. Por ejemplo para películas muy delgadas (50-100 Å) los electrones pueden por tunelaje, pasar directamente desde un electrodo metálico a través de la brecha prohibida hasta el otro electrodo metálico sin que en algún momento ocupen la banda de conducción del aislante. Ver fig 2.8

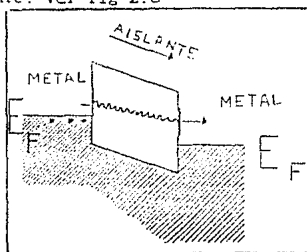


Fig 2.8.

Los electrones son tunelados directamente desde el electrodo metálico hasta el otro electrodo metálico sin que en algún momento ocupen en algún momento la banda de conducción del aislante.

Para aislantes más gruesos, continúa Meyerhofer la probabilidad para este tipo de tunelaje es prácticamente despreciable.

$$P(E_x) = \exp\left[-\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (eV(x) - E_x)} dx\right]$$

cuyo integrando es una función de la barrera de potencial dada entre el punto de retorno clásico  $x_1$  y  $x_2$ .

<sup>13</sup> Cap 9. Conduction through insulating layers del libro Field-effect transistors. Ed Prentice-Hall series 1966. Englewood Cliffs. N.J

Para campos eléctricos muy intensos, también es posible que los electrones (fig # 2.9) tuneeen desde la banda de valencia del aislante hasta su banda de conducción (tunelaje Zener). Este proceso también puede ser despreciado en la práctica debido al gran gap (5 - 10 eV) de las películas aislantes típicas.

Otro proceso de tunelaje (fig 2.10) que es el más común en películas aislantes de espesor  $> 500\text{\AA}$  es el tunelaje de electrones desde el nivel de Fermi del electrodo metálico a través de la brecha prohibida del aislante hacia la banda de conducción de éste último. A este tipo de tunelaje se le llama emisión de Fowler-Nordheim.

Lenzlinger y E.H. Snow<sup>14</sup> han hecho un estudio exhaustivo de este tipo de emisión. Encontraron que en el caso más simple; que es el modelo de gas de electrones libres para el metal, junto con la aproximación WKB para la probabilidad de tunelaje, suponiendo una barrera triangular y que la temperatura  $T = 0$  (EMISIÓN HACIA EL VACÍO), que la densidad de corriente  $J$  es:

$$J = \frac{q^2 E^2}{8\pi h \phi} \exp \left[ \frac{-4(2m)^{1/2} (q\phi)^{3/2}}{3h q E} \right] \quad (2.8)$$

donde  $h$  es la constante de Planck

$q$  es la carga electrónica

$E$  es el campo eléctrico

$\phi$  es la altura de la barrera

$m$  es la masa del electrón

Si además de las suposiciones anteriores, se toma en cuenta el efecto de la fuerza-imagen sobre la barrera; dos factores de corrección<sup>15</sup>;  $t$  y  $v$  se introducen en la ecuación de Fowler-Nordheim.

<sup>14</sup> M. Lenzlinger and E. H. Snow, J. Appl. Phys. 40, 278 (1969)

<sup>15</sup> Ambos términos se calculan en integrales elípticas, las cuales dependen de la DISMINUCIÓN DE LA BARRERA debido a la fuerza imagen normalizada

$$v = \left( \frac{1}{\phi} \right) \left( \frac{q^2 E}{4\pi \epsilon_0} \right)^{1/2}$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica del espacio libre. Tanto  $t(y)$  como  $v(y)$  son funciones que varían lentamente con  $y$ .

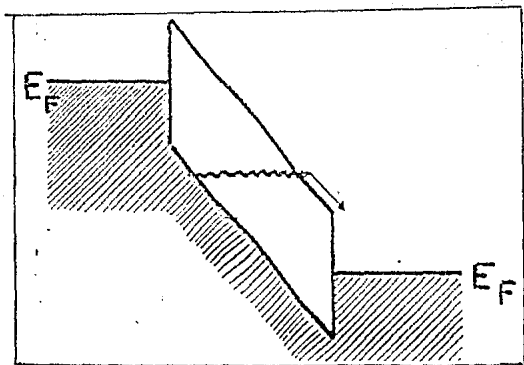


Fig 2.9.

Los electrones tunellean desde la banda de valencia del aislante hasta la banda de conducción.

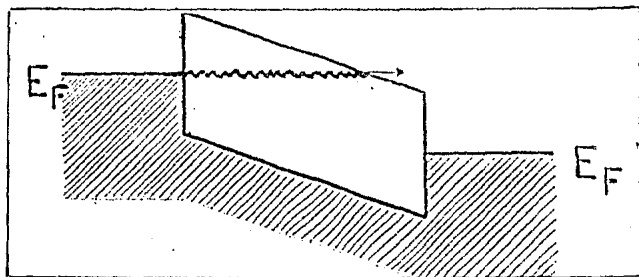


Fig 2.10.

Tunelaje de electrones desde el nivel de Fermi del aislante hasta la banda de conducción del aislante.

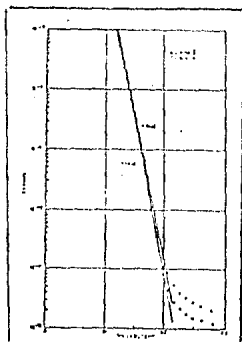


Fig 2.11. Gráfica de corriente  $I$  vs  $1/V$

El tunelaje es un proceso independiente de la temperatura, pero el número de electrones que inciden con una energía dada sobre la barrera depende de la temperatura.

Una temperatura diferente de cero introduce en la ecuación de Fowler-Nordheim un término multiplicativo

$$\frac{\pi cKT}{\text{sen}(\pi cKT)} \quad (2.9)$$

donde

$$C = \frac{2(2m\phi)^{1/2} t(y)}{\hbar q E} \quad (2.9a)$$

Si la disminución de la barrera debida a la fuerza-imagen y el efecto de la temperatura se toma en cuenta: Se obtiene<sup>16</sup> la siguiente ecuación:

$$J = \frac{q^3 E^2}{8\pi\hbar\phi} \frac{1}{t^2(y)} \frac{\pi cKT}{\text{sen}(\pi cKT)} \exp\left[ \frac{4(2m)^{1/2} \phi^{3/2}}{3\hbar q E} \right] v y \quad (2.10)$$

<sup>16</sup> Desarrollada para la emisión desde un metal hacia el vacío.

Para la emisión hacia un dieléctrico, esto tiene que ser modificado de dos maneras: Primero, en la expresión para la probabilidad de tunelaje la masa del electrón libre tiene que ser reemplazada por la masa efectiva  $m^*$  del electrón en la brecha prohibida del dieléctrico. La otra modificación, es que se tiene que introducir la constante dieléctrica relativa  $\epsilon_1$  del aislante. La ecuación modificada tiene la forma:

$$J = \frac{q E^2 m}{8\pi h \phi m^*} \frac{1}{t^2(y)} \frac{\pi c k T}{\text{sen}(\pi c k T)} \exp \left[ \frac{-4(2m^*)^{1/2} \phi^{3/2}}{3 h q E} \right] v(y)$$

donde

$$C = \frac{2(2m^* \phi)^{1/2} t(y)}{h q} \quad (2.11)$$

Tomando en cuenta la segunda consideración se tiene:

$$y = \left( \frac{1}{\phi} \right) \left( \frac{q^3 E}{4\pi \epsilon_1 \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

#### d) CORRIENTES LIMITADAS POR CARGA ESPACIAL

Resultan éstas, según Richard Williams<sup>17</sup> de inyectar portadores en el aislante en aquellas regiones en donde no hay carga de compensación presente y los portadores dan lugar a la carga espacial, la cual modifica la distribución del campo en el aislante.

El mismo autor define a la carga de compensación, como aquella que se genera con huecos, cuando se excita un electrón desde la banda de valencia o desde un nivel dado en la brecha prohibida.

---

<sup>17</sup> Física de aislantes. Editorial Trillas. México (1974).

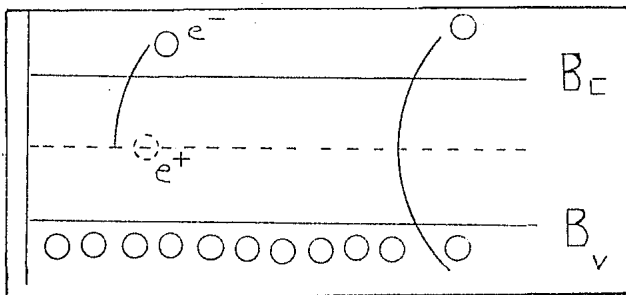


Fig. 2.12

Generación de una carga de compensación.

Luego señala que en la interfase metal-aislante, no hay carga de compensación presente; ya que al inyectar portadores en la banda de conducción desde un electrodo, no se genera ninguna corriente de huecos y la carga es no compensada. ( Ver fig 2.2)

El mismo autor señala que una condición necesaria para que haya corriente de inyección, es la existencia de contactos óhmicos. Por ejemplo, en el caso de emisión termoiónica el cátodo se comporta como un contacto óhmico para el aislante, que en éste caso es el vacío.

Los electrones inyectados momentáneamente no dan origen a alguna corriente, sino solamente generan la carga espacial, la cual cambia la distribución del campo en el aislante. Después los electrones inyectados continúan fluyendo hacia el ánodo en presencia de un campo aplicado, hasta que llegan a éste en un tiempo  $t$  llamado tiempo de tránsito.

Por último nos menciona las situaciones posibles:

1.- Diodo al vacío. El cual según Rose<sup>18</sup> puede considerarse como un condensador de valor  $C$  para el cual, cuando haya un voltaje  $V$ , habrá una carga total  $Q$ ; es decir,

$$Q = C V \quad (2.13)$$

pero, se sabe que para un condensador de placas paralelas, la capacitancia por unidad de área es:

---

<sup>18</sup> Concepts in photoconductivity and allied problems. Rose. Cap 4, Interscience Publishers. New York (1963).

$$C = \frac{10^{-12}}{4 \pi L} \frac{\text{farad}}{\text{cm}^2} \quad (2.14)$$

de donde, para una separación L entre las placas

$$Q = C V = \frac{10^{-12} V}{4 \pi L} \frac{\text{farad}}{\text{cm}^2} \quad (2.15)$$

La densidad de corriente J, continúa Rose, depende del tiempo de tránsito t de los electrones y la velocidad media v del electrón, en tránsito entre las placas; es decir,

$$J = \frac{10^{-12} V}{4 \pi L t} \quad \text{pero } t = \frac{L}{v}$$

de donde

$$J = \frac{10^{-12} V}{4 \pi L^2 / v} = \frac{v (10^{-12} V)}{4 \pi L^2} \quad (2.16)$$

si  $v = 3 \times 10^7 \text{ V}^{1/2} \text{ cm} / \text{seg}$

entonces, el comportamiento de la corriente en presencia de carga espacial es:

$$J = 2.4 \times 10^{-6} \left( \frac{V^{3/2}}{L^2} \right) \frac{\text{amp}}{\text{cm}^2} \quad (2.17)$$

donde V es el voltaje

L es la separación entre ánodo y cátodo en el diodo al vacío.

2.- Para un aislante ideal (sin trampas), los portadores tienen una movilidad propia y no funcionan como partículas libres, el comportamiento de la corriente en presencia de carga espacial, depende del tiempo de tránsito T, que en el caso específico de un sólido es:

$$T = \frac{L^2}{V \mu} \quad (2.18)$$

en cuyo caso, dividiendo (2.14) entre (2.18) resulta:

$$J = \left( \frac{10^{-12}}{4 \pi} \right) \left( \frac{\epsilon V^2 \mu}{L^3} \right) \text{A cm}^{-2} \quad (2.19)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del aislante

V es el voltaje

L es el espesor del aislante

$\mu$  es la movilidad del portador en el aislante

El electrón no se mueve como partícula. La movilidad hace constante su velocidad en un campo uniforme. La diferencia se manifiesta en el hecho de que la corriente en la ecuación (2.19) depende de la segunda potencia de  $V$  y no de  $3/2$ .

3.- En presencia de trampas rasas<sup>19</sup>, los electrones están atrapados en éstas, pero tienen oportunidad de salir por la banda de conducción. De esta manera, cada electrón pasa una cierta parte de su vida atrapado en una trampa y el resto moviéndose libremente en la banda de conducción. El equilibrio se mantiene por la acción de la agitación térmica y el intercambio de energía entre electrones y átomos del sólido. Para una reserva ilimitada de electrones en el extremo del cátodo del aislante se tiene:

$$J = \frac{I}{A} = \frac{8}{9} \epsilon_1 \mu \frac{V^2 \theta}{L^3} \text{ A cm}^{-2} \quad (2.20)$$

donde  $\theta$  es la razón de electrones en la banda de conducción a electrones atrapados.

4.- En presencia de trampas profundas<sup>20</sup>, todos los electrones permanecen en las trampas para voltajes  $V$  abajo del límite de las trampas llenas. Aumentando el voltaje, se llega al llamado voltaje límite de trampas llenas. En este momento las trampas ya no juegan ningún papel y de nuevo se cumple la ley

$$J = \frac{8}{9} \mu \frac{\epsilon_1 V^2}{L^3} \quad (2.21)$$

El triángulo de Lampert, muestra la situación en general. Ver fig 2.13

<sup>19</sup> Aquellas en las que los electrones presos están en equilibrio termodinámico con la banda de conducción; esto es, no se hallan muy apartados del fondo de la banda de conducción.

<sup>20</sup> Aquellas en las cuales los electrones están fuera de equilibrio en la banda de conducción.



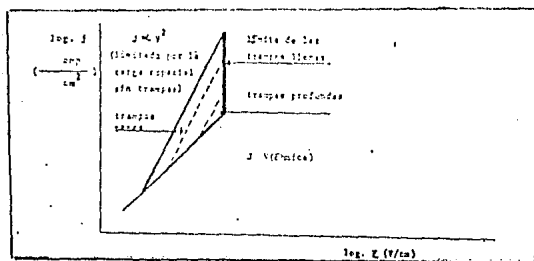


Fig. 2.13. Triangulo de Lampert

El modelo incluye todas las trampas que tienen el mismo nivel de energía, y se muestran curvas que corresponden a varios valores de energía. La recta con pendiente  $m = 2$  corresponde a la ecuación 2.10. La corriente nunca puede ser mayor para un voltaje específico, que el dado por esta ecuación, porque esto representaría el caso en el cual todos los portadores inyectados están libres.

#### e ) CONDUCCION OHMICA

A bajos voltajes y altas temperaturas la corriente es portada a "saltos" excitados térmicamente desde un estado aislado al siguiente dentro de la brecha. Dicha corriente depende exponencialmente de la temperatura; es decir,

$$J = E \exp\left(-\frac{\Delta E_{aa}}{T}\right) \quad (\text{característica óhmica}) \quad (2.22)$$

donde  $\Delta E_{aa}$  es la energía de activación de los electrones, la cual es aproximadamente: 0.1 eV; es decir,

$$\Delta E_{aa} = q\phi = 0.1 \text{ eV} \quad (2.23)$$

Al tratar los mecanismos de conducción en sólidos amorfos, se vio que el "hopping model" comprendía dos casos: Una era aquel en que la traslación de los portadores de carga era de un estado localizado a otro y en donde la conducción estaba relacionada con los portadores

excitados en las colas de las bandas ( PROCESO DE TUNELAJE ASISTIDO TERMICAMENTE ) y el otro era aquel en que la conducción estaba relacionada con portadores que "saltaban" entre estados vecinos al nivel de Fermi. En este caso los portadores son trasladados a "saltos" excitados térmicamente desde un estado aislado al siguiente.

De lo anterior, se concluye que la conducción óhmica que tiene lugar en aislantes, es un caso particular del proceso de tunelaje asistido térmicamente. En cuyo caso

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{opt}}}{kT}\right) \quad \sigma_0 \ll \sigma \quad (2.24)$$

## CONDUCTIVIDAD IÓNICA

Algunos cristales pueden mostrar varios grados de enlace mixto iónico y covalente. Aproximaciones de la cantidad de carácter iónico pueden ser estimada por medio de algunas relaciones semi-empíricas. Usualmente se dan como función de las diferencias de electronegatividad de los átomos constituyentes. Las electronegatividades son las intensidades de enlace simple de los átomos, los cuales se expresan usualmente en unidades de  $(eV)^{1/2}$ . Pueden ser consideradas como medidas de las tendencias de los átomos a atraer un electrón. La confiabilidad de las aproximaciones de la cantidad de carácter iónico disminuye cuando el grado de enlaces covalentes o metálicos crece.

Según Meyerhofer<sup>21</sup>, la fuerza de enlace, es la atracción coulombiana de los iones. Los electrones fuertemente ligados no pueden participar en la conducción; en otras palabras, el nivel de Fermi está localizado en medio del gap que en este caso es grande.

Continúa Meyerhofer diciendo: A todas las temperaturas arriba del cero absoluto, la red en el equilibrio termodinámico no es una red perfecta sino, en su lugar, la estructura contiene un cierto número de vacancias y otras imperfecciones. Además, hay una cierta probabilidad que estas imperfecciones y los iones de la red puedan moverse.

Considera básicamente dos clases de conductividad iónica:

- a ) Intrínseca
- b ) Extrínseca

La conducción iónica intrínseca, es llamada así ya que resulta del movimiento de componentes iónicos de la red misma. Esto a su vez, como resultado de defectos generados térmicamente como el de Frenkel y el Schottky.

El defecto Frenkel se forma al ir el ion desde un sitio de la red perfecta hasta una posición intersticial, en tanto que el defecto Schottky se forma al ir un ion desde un sitio en la red perfecta hasta una posición superficial. ( Ver fig 2.14.)

---

<sup>21</sup> Conduction through insulating layers de Dietrich Meyerhofer.

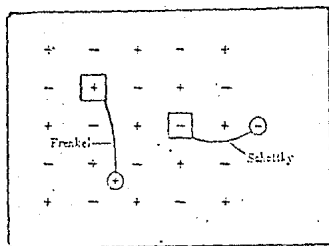


Fig 2.14. Diagrama que ilustra la formación de los defectos Frenkel y Schottky en un cristal iónico.

Producto de la formación de un defecto Frenkel es la generación de dos imperfecciones: Un sitio vacante de la red por un lado y un intersticial por el otro. En la formación del defecto Schottky se genera una imperfección; es decir, un sitio vacante de la red.

Cuando un campo eléctrico  $E$  se aplica a un aislante químicamente puro, se genera en éste la conductividad iónica intrínseca. Esta corriente puede ser debida a:

- 1 ) Una migración de vacancias
- 2 ) Una migración de intersticiales
- 3 ) Una migración de ambas

La conducción iónica denominada extrínseca se debe al movimiento de iones - impurezas (producidas por la presencia de átomos extraños a la red).

Cuando el campo es aplicado a un material ya sea este puro o con impurezas, la conductividad iónica en estos se debe a "saltos" desde una vacancia, posición intersticial, etc a otra; también puede ocurrir que pese a que haya equilibrio en la red, alguna impureza o defecto este libre y contribuya a la conductividad. Este es el proceso de difusión.

La contribución es exponencial<sup>22</sup>; es decir, de la forma:

$$D = D_0 \exp \left[ - \frac{E_0}{KT} \right] \quad (2.25)$$

Usando la relación de Einstein,  $\mu = (q / KT)D$ , se tiene que: la conductividad en este caso es:

$$\sigma = \frac{q^2 N}{KT} D \quad (2.26)$$

se tiene una expresión para la conductividad iónica intrínseca, sustituyendo (2.25) en (2.26)

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{q^2 N}{KT} D_i = \frac{q^2 N}{KT} D_{oi} \exp \left[ - \frac{E_{oi}}{KT} \right] = \\ &= \sigma_{oi} \exp \left[ - \frac{E_{oi}}{KT} \right] \end{aligned} \quad (2.27)$$

$\sigma$  una conductividad iónica extrínseca

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{q^2 N}{KT} D_e = \frac{q^2 N}{KT} D_{oe} \exp \left[ - \frac{E_{oe}}{KT} \right] = \\ &= \sigma_{oe} \exp \left[ - \frac{E_{oe}}{KT} \right] \end{aligned} \quad (2.28)$$

donde  $E_{oi}$ ,  $E_{oe}$  son energías de activación para la conductividad iónica intrínseca y extrínseca respectivamente.

$N$  es el número de portadores de carga (iones)

$T$  es la temperatura absoluta

$K$  es la constante de Boltzmann

Cuando el material es químicamente puro, la difusión de los iones cargados que forman la red (intersticiales, vacancias) es por "saltos" a lo largo de las líneas de campo. La conductividad  $\sigma$

<sup>22</sup>Una partícula que tiene una constante de difusión  $D$ , se difunde a una distancia  $d$  en el tiempo  $t$ , según:

$$d^2 = D t$$

contiene simplemente el termino intrinseco; es decir,

$$\sigma = \sigma_i \quad (2.29)$$

Mientras que cuando el material posee impurezas( átomos extraños a la red ), la conductividad o puede ser debida a las impurezas, a los defectos o las imperfecciones que se mueven por "saltos" desde una a la otra. De manera que en este tipo de materiales habrá las dos contribuciones: intrínseca y extrínseca.

Así, en general, la conductividad o estará dada por:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e \quad \sigma_i \gg \sigma_e \quad (2.30)$$

Dependiendo de cual sea el rango de temperatura, se tendrá la contribución de alguna de ellas; es decir, bajas temperaturas domina la extrínseca en cuyo caso:

$$\sigma = \sigma_e \quad (2.31)$$

Esto es debido a que los átomos extraños a la red( impurezas ) están más débilmente ligados a la red que constituyen al material en sí, lo cual hace que las energías de activación extrínseca  $E_{oe}$  sea más pequeña que la intrínseca  $E_{oi}$ .

A altas temperaturas, el término dominante es el intrínseco; es decir,

$$\sigma = \sigma_i \quad (2.32)$$

pero no quiere decir que  $\sigma_e$  este ausente.

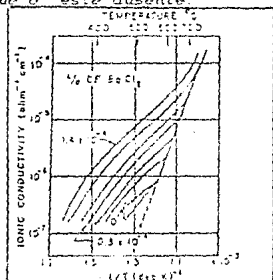


Fig 2.15. Conductividad de KCl puro y dopado.

Tomada de : Conduction through Insulating layers  
de Dietrich Meyerhofer.

Debido a que cuando la temperatura crece, se generan defectos,

algunos iones pueden pasar a lugares intersticiales y aumentar la conductividad.

Según See, una característica importante de la conductividad iónica es que disminuye durante el tiempo en que el campo es aplicado, ya que los iones no pueden ser inyectados o extraídos del material. Después de un flujo de corriente inicial, continúa See, se construye una carga espacial positiva y negativa, cerca de la interfase metal-aislante ( En el caso de una estructura Metal- Aislante- Semiconductor ), causa una distorsión de la distribución del potencial. Cuando el campo eléctrico  $E$  es removido, un campo interno grande permanece ocasionando que algunos, pero no todos los iones fluyan de regreso hacia su posición de equilibrio; resultan efectos de histéresis.

Por otro lado, según ciertos autores en la mayoría de los materiales dieléctricos, cuando están sujetos a voltajes constantes temperaturas intermedias la corriente disminuye a un valor de es estacionario inferior, con una resistencia residual  $R_r$  correspondiente. Esta disminución en la corriente ocurre a una razón inicial alta, lo cual hace difícil tomar las medidas experimentales de la conductividad o.

## RUPTURA EN AISLANTES

Como se vió anteriormente, a bajas intensidades de campo el proceso de conducción es óhmico, cuando la intensidad de campo crece la conductividad o resulta dependiente del campo; si la intensidad de campo sigue creciendo tiene lugar alguna forma de conducción irreversible destructiva (ruptura). Debida esta al paso de una corriente extremadamente grande y por tanto intolerable para el material. Se dice entonces que el material ha sufrido ruptura.

Así, en cierto sentido toda ruptura eléctrica es una continuación del proceso de conducción. En un experimento típico uno mide la respuesta corriente-voltaje de la muestra hasta la ruptura destructiva final. Por lo cual para protección de los aparatos de medición se debe colocar en serie una resistencia de protección que limite la corriente. Además hay que ser cuidadosos para poder medir una intensidad de ruptura genuinamente característica del material dieléctrico. Para lograr esto, se deben eliminar efectos espúreos tales como: descargas en el medio ambiente que rodea al material dieléctrico, defectos microscópicos del material mismo, ó descargas debidas a una concentración intensa del campo local.

Los medios ambientales más propicios para este tipo de condiciones son en general los gases y líquidos inertes. En el caso de gases, por ejemplo: He, N<sub>2</sub>, Ar.

La aplicación del campo, necesita una cuidadosa especificación. La magnitud del voltaje aplicado, sea se o de debe aumentarse lentamente hasta la ruptura.

En las llamadas pruebas de estado estacionario( AC y DC ) se aumenta la amplitud de una serie de pulsos de voltaje, lentamente crecientes hasta que ocurra la ruptura, o con un rampa de voltaje que aumenta con el tiempo; el cual también puede ser usado para conseguir la ruptura.

Las principales variables físicas involucradas en la ruptura de un dieléctrico, y sobre las cuales se puede tener un control son: la temperatura, las propiedades eléctricas y térmicas del sistema de electrodos y la forma como se aplica el voltaje.



La ruptura puede tener dos orígenes distintos, por un lado puede considerarse como una continuación del proceso de conducción, hasta que una inestabilidad térmica produce la ruptura y como un valor crítico de la ionización por colisión por el otro. A la primera se le denomina ruptura térmica y a la segunda ruptura eléctrica.

#### RUPTURA TÉRMICA

En el tipo de ruptura conocida como térmica, la teoría y el experimento están de acuerdo sin necesidad de postular algún proceso físico adicional a aquellos que operan en una manera continua desde la aplicación del voltaje. Estos procesos son el calor de Joule generado por el flujo de corriente, y la conducción de este calor hacia los alrededores. Así, este tipo de ruptura se atribuye a inestabilidad térmica y puede ser descrita adecuadamente en términos de las propiedades térmicas del dieléctrico y la conductividad eléctrica de pre-ruptura.

La ecuación básica es: La ecuación de balance de energía

$$C_v \frac{dT}{dt} - \text{div}(K \text{ grad } T) = \sigma E^2 \quad (2.33)$$

donde

$K$  es la conductividad térmica

$\sigma$  es la conductividad eléctrica

$C_v$  es el calor específico de la muestra por unidad de volumen

En esta ecuación el primer miembro del término de la izquierda es la razón de energía suministrada o cedida a la muestra.

El segundo término, es el asociado con la conducción térmica; en tanto que el único término de la derecha representa el calor de Joule generado por el flujo de corriente.

Si se supone que no hay acumulación de carga, la otra ecuación básica es la de continuidad de corriente eléctrica,

$$\text{div}(J) = (\sigma E) = \nu \quad (2.34)$$

Los cálculos de una situación térmica crítica envuelven una solución de las ecuaciones ( 2.33 ) y ( 2.34 ) de la forma:

$$T = T(t, r) \quad (2.35)$$

para una manera dada de aplicación del campo:

$$E = E(t, r) \quad (2.26)$$

Además se necesita conocer la dependencia de las conductividades eléctrica y térmica sobre los parámetros

$$\sigma = \sigma(E, T) \quad (2.37)$$

$$K = K(T) \quad (2.38)$$

Así en principio hay tantas teorías de ruptura térmica como geometrías de electrodos para determinar la forma de la ecuación (2.36), y teorías de la conductividad para determinar (2.38). Ya que la falla del dieléctrico dependiera de la temperatura de su parte más caliente; una solución numérica solo necesita calcular la temperatura de la parte más caliente como una función del tiempo para alguna manera específica de aplicación del campo.

Hay tres líneas principales de atacar el problema:

(1) Soluciones aproximadas o numéricas de las ecuaciones (2.33) y (2.34) para casos simples. Por ejemplo, para el caso DC (voltaje constante aplicado) al tiempo  $t = 0$ , el principal resultado es que existe una intensidad de campo crítica  $E_m$  para la cual la temperatura de la parte más caliente del dieléctrico se aproxima asintóticamente a una temperatura  $T_m$  con el tiempo.

Para intensidades de campo mayores que  $E_m$ , la temperatura alcanza el valor  $T_m$  en un tiempo finito y por lo tanto aumenta sin límite.

El criterio para la ruptura es precisamente que la temperatura exceda el valor crítico  $T_m$ .

(2) Otro caso ocurre cuando el campo es aplicado como un pulso corto del orden de segundos o menos; en este caso una aproximación satisfactoria es ignorar el término de la conducción de calor en la ecuación (2.33) y obtener:

$$C_v \frac{dT}{dt} = \sigma E^2 \quad (2.39)$$

Si se adopta un criterio, como el que la ruptura ocurra como en el caso anterior, cuando la temperatura excede el valor  $T_m$ , entonces la ecuación anterior puede ser usada para determinar la intensidad de campo crítico como una función del tiempo. Esta intensidad de campo ha sido llamada intensidad de campo crítica de impulso térmico.

(3) Un tercer caso se aplica cuando el voltaje se incrementa muy

lentamente. Es el que considera que se llega a la ruptura a partir de un estado estacionario, en cuyo caso el término de derivada temporal de la ecuación ( 2.33 ) se anula. En particular, usando esta aproximación para un dieléctrico en forma de película delgada, suponiéndose que de la disipación de energía resulta una temperatura  $T$  constante en el dieléctrico, la cual es diferente de la temperatura  $T_0$  de los alrededores, y que la razón de pérdida de energía hacia los alrededores es proporcional a  $T - T_0$ , entonces la ecuación ( 2.33 ) se escribe:

$$\lambda ( T - T_0 ) = \sigma E^2 \quad (2.40)$$

donde  $\lambda$  es una conductividad térmica externa constante para un sistema de prueba particular.

La ecuación ( 2.40 ) es la base para describir en forma aproximada la ruptura térmica de las películas delgadas.

Se han desarrollado soluciones para los casos en que la dependencia de la conductividad  $\sigma$  con el campo eléctrico y la temperatura son del tipo de emisión por campo o de Poole - Frenkel( las cuales fueron descritas anteriormente.

El principal resultado encontrado es que existe una temperatura  $T$  a partir de la cual la intensidad dieléctrica máxima disminuye al aumentar la temperatura, como se muestra en las gráficas experimentales para películas delgadas de óxido y nitruro de silicio, respectivamente.

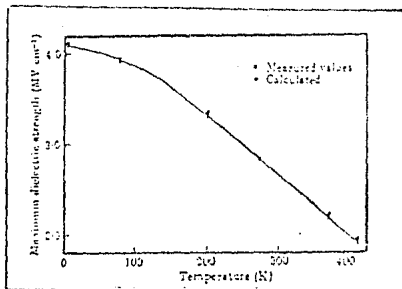


Fig. 2.16

Intensidad de ruptura dieléctrica de capacitores de óxido de silicio como función de la temperatura.

Los capacitores fueron de  $4100 \text{ \AA}$  de espesor y  $0.05 \text{ cm}^2$  en área.

( Klein and Litzak 1966 ).

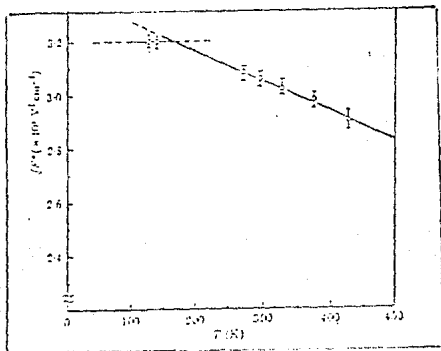


Fig. 2.17. Dependencia de la intensidad de ruptura de la temperatura de películas de nitruro de silicio de  $1000 \text{ \AA}$  de espesor y  $1.6 \times 10^{-4}$  de área.

( Sz6 1967 )

Resumiendo, las características experimentales de la ruptura térmica son:

( 1 ) Las altas temperaturas la favorecen, ya que en general la conductividad eléctrica o crece y la conductividad térmica disminuye cuando la temperatura crece.

( 2 ) La intensidad de ruptura térmica depende del tamaño y forma de la muestra, de la geometría y forma de los electrodos y del medio ambiente. Se desarrolla en intervalos de milisegundos o en intervalos menores.

( 3 ) La intensidad de ruptura varía gradualmente con el tiempo de aplicación del campo, resultará mayor para pulsos de voltaje de corta duración.

( 4 ) Para campos eléctricos alternos, la ruptura es menor que para campos eléctricos continuos, ya que la pérdida de potencia en el dieléctrico crece usualmente con la potencia.

#### RUPTURA ELECTRICA

El concepto experimental de ruptura puramente eléctrica es el de un fenómeno de ruptura que no está conectado en ninguna manera con el efecto de calentamiento de Joule de la corriente de pre-ruptura.

La inestabilidad que innegablemente tiene efectos térmicos, se desarrolla muy rápidamente pero no es de origen térmico.

En los inicios del estudio de la ruptura puramente eléctrica, esta se clasificó en intrínseca y por avalancha; sin embargo, debido a que con el paso de los años se han encontrado deficiencias, finalmente parece que una combinación de las dos ofrece la mejor explicación de este tipo de ruptura.

Aunque no hay evidencia convincente, parece razonable que la ionización por colisión es de hecho un precursor de la ruptura eléctrica en un aislante; ya que es un mecanismo de disparo que se ajusta a las propiedades conocidas de sólidos. Desde este punto de vista las teorías de ruptura intrínseca producen valores de la intensidad de campo para los cuales la ionización por colisión se vuelve un proceso importante, y las teorías por avalanchas describen

como los productos de la ionización por colisión; es decir, los electrones y huecos causan la generación de corriente de ruptura.

Se describirá brevemente en que consisten y como se unen las teorías para explicar la ruptura eléctrica.

Las teorías simples de ruptura intrínseca deben considerar siempre una aproximación de un solo electrón o una teoría de electrones calientes (La razón de esto, es que cualquier inestabilidad exhibida por una distribución de electrones de conducción cuya temperatura es la misma que la temperatura de la red es ruptura térmica). Para que esta consideración sea válida se requiere que la densidad de electrones de conducción sea tan baja que sólo el campo aplicado y la interacción con la red determinen el movimiento del electrón. Así, si un campo eléctrico  $E$  es aplicado al dieléctrico y causa una densidad de corriente  $J$ , entonces la razón de energía ganada desde el campo es:

$$A = j E = A(E, T, \alpha) \quad (2.41)$$

Por otro lado si existe algún mecanismo (distinto del calentamiento) mediante el cual los electrones de conducción pueden transferir energía a la red, se tendrá también una razón de transferencia de energía  $B(T, \alpha)$ .

La condición para el balance de energía en el campo es:

$$A(E, T, \alpha) = B(T, \alpha) \quad (2.42)$$

denotando a una colección de parámetros que describen a los electrones de conducción.

Ya que los procesos térmicos son ignorados, el ligero incremento de la temperatura de la red como consecuencia del calentamiento Joule es ignorado y la temperatura  $T$  es tratada como una constante en la ecuación.

Dependiendo de los detalles del modelo, puede entonces ocurrir que la ecuación (2.42) pueda ser satisfecha de una manera físicamente aceptable únicamente para valores de  $E$  por debajo de cierto valor crítico  $E_c$ .

La intensidad de campo crítica es concebida como la intensidad de campo para la cual alguna inestabilidad ocurre en la corriente de conducción electrónica. Este valor es conocido como el campo crítico intrínseco del modelo particular considerado.

El modelo propuesto por Von Hippel 1935, Fröhlich 1937-1947-a,

Callen 1949 y Fröhlich y Farnham 1955<sup>23</sup>; difiere del de otros por considerar diferentes mecanismos de transferencia de energía desde los electrones de conducción a la red, y también por las diferentes suposiciones que se hacen concernientes a la distribución de los electrones de conducción.

En una colisión inelástica con la red, un electrón de conducción puede ser dispersado hasta otro estado de conducción o atrapado en un nivel de energía localizado.

En relación con la descripción de los electrones de conducción, los cálculos de ruptura intrínseca deberán considerar siempre una aproximación electrónica simple o una teoría del electrón caliente. La razón para esto es como ya se mencionó anteriormente, alguna inestabilidad exhibida por una distribución de electrones de conducción cuya temperatura sea la misma que la temperatura de la red es ruptura térmica.

La intensidad de campo crítica es por tanto una transición más o menos abrupta de las circunstancias en las cuales la ionización por colisión es despreciable a aquellas en las cuales no lo es; una propiedad de los cálculos de campos críticos intrínsecos es que estos deben dar la dependencia de la temperatura de la intensidad de campo que marca este gran aumento de la ionización por colisión.

Las teorías de ruptura por avalancha surgen como un intento para tomar en cuenta explícitamente la existencia de electrones como fronteras entre las cuales las descargas eléctricas se propagan.

La forma más simple de teorías de ruptura por avalancha debida a Setze (1949) considera las condiciones en las cuales un electrón condensando en el cátodo puede causar una avalancha de electrones de suficiente tamaño para destruir el dieléctrico.

Si un único electrón proveniente del cátodo, puede conseguir que se produzca otro electrón de conducción por ionización por colisión y que estos dos produzcan otros dos, una avalancha de  $n$ -electrones será producida en  $n$ -generaciones.

Las teorías de campo crítico de avalancha consideran que esta multiplicación de electrones de conducción es un proceso que

<sup>23</sup>J. J. O'Dwyer, Ed. Clarendon Press, Oxford 1970.

gradualmente alcanza proporciones intolerables cuando se eleva la intensidad de campo.

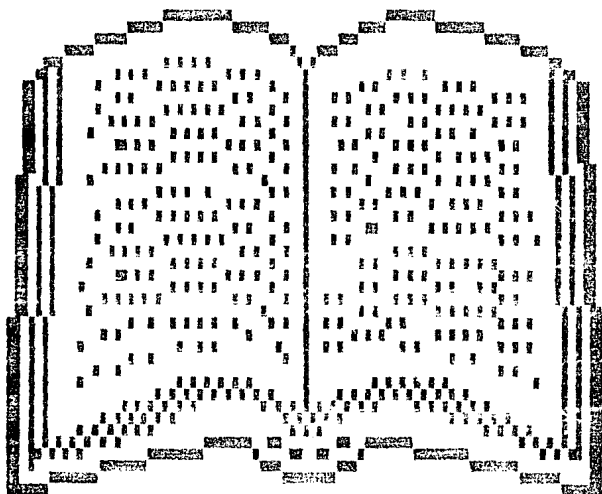
Desde luego, el significado de la frase "proporciones intolerables", depende del criterio adoptado. Si el tamaño de la avalancha crítica puede ser estimado (de consideraciones térmicas), entonces un conocimiento de la trayectoria libre media para la ionización por colisión (obtenida de consideraciones tales como las que se emplean en cálculos críticos intrínsecos) dará la distancia entre electrodos requerida para que se construya tal avalancha. Este tipo de ruptura por avalancha tiende a incorporar las dos propiedades más importantes de las teorías intrínseca y térmica en una sola, al menos para los casos en los cuales la inestabilidad es de naturaleza electrónica.

En resumen, los rasgos distintivos de la ruptura eléctrica son:

- ( 1 ) Ocurre a muy bajas temperaturas, para algunas sustancias, esto significa temperatura ambiente, para otras, una temperatura más baja.
- ( 2 ) Si los electrodos son metálicos, la intensidad del campo de ruptura no parece depender del material del electrodo.
- ( 3 ) A cierta extensión, los dieléctricos cristalinos muestran direcciones preferenciales para la formación de la trayectoria de descarga.
- ( 4 ) Para corriente directa la intensidad del campo de ruptura no es función de la forma de la onda de voltaje; para impulsos cortos, la ruptura ocurre en un intervalo de tiempo de microsegundos o menos.
- ( 5 ) La intensidad del campo de ruptura depende del espesor de la película dieléctrica; para películas gruesas, la intensidad de la ruptura es una función que varía extremadamente lenta, para muestras delgadas la variación es más rápida.



CAPITULO # 3  
PREPARACION Y  
CARACTERIZACION DE



PELICULAS DE  
NITRURO DE SILICIO

### 3.1. SISTEMA

El Instituto de Investigación en Materiales ( IIM ) de la UNAM posee un moderno y refinado sistema de producción de películas delgadas por descarga incandescente, las cuales pueden ser aislantes, semiconductoras y conductoras.

En dicho sistema es posible preparar tanto a-Si:H intrínseco, como extrínseco con sus variantes n o p; así como nitruros, oxinitruros, carburos de a-Si, etc.

El sistema que posee el Instituto consta de: Un subsistema de manejo de gases, tres cámaras de reacción, un subsistema de bombas, líneas de escape, una consola electrónica de control y una cámara de mediciones.

El subsistema de manejo de gases posee 12 cilindros de alta presión, que contienen los gases que constituyen la materia prima para el depósito de las películas.

Cada tanque contiene un regulador de presión colocado a las afueras del tanque y que consta de dos manómetros y un controlador de presión de salida, el cual regula la presión de salida del gas. Los gases son llevados hasta las cámaras de reacción, mediante el sistema de alimentación, el cual está constituido por: líneas, reguladores, válvulas de vacío, válvulas neumáticas y flujómetros; estos últimos son controladores de flujo.

De las cámaras de reacción, una es para la producción de intrínsecos, otra para la producción de extrínsecos y la última para la producción de aislantes como carburos, nitruros, óxidos, etc.

Cada cámara de reacción tiene: Un calentador, medidores de presión ( Baratron ) y electrodos.

El subsistema de bombas posee una bomba turbo-molecular para pre-vacío, una bomba Roots para proporcionar una mayor velocidad de bombeo y bombas mecánicas para apoyo de las anteriores y para extraer los gases residuales desde la cámara y mandarlos a las líneas de escape.

Las líneas de escape son tubos de acero inoxidable de una pulgada de diámetro y tienen instalado un quemador de gases de forma toroidal con agujeros hacia adentro, el cual es alimentado con gas doméstico desde las líneas de gas del laboratorio. Es deseable tener un detector

de flama( fotosensor ) que proporciona una alarma en caso de que se apague la flama.

La consola electrónica está constituida de un generador de radiofrecuencia de 250 W, 13.56 MHz, un acoplador de impedancias, una fuente de alimentación e indicador para manómetros de capacitancia, marca MKS, fuente de alimentación e indicador para controladores de flujo, marca Vacuum General, tres controladores de válvulas de garganta motorizada marca Vacuum General, un analizador de gases residuales marca Balzers, medidor de vacío Pirani marca Balzers cuatro interruptores para actuación de válvulas neumáticas de compuerta, tres controladores de temperatura.

Dicha consola se utiliza para el control del sistema.

La cámara para mediciones posee seis acoplamientos y es un aditamento útil que aprovecha la costosa infraestructura de bombes del sistema y ayuda a la caracterización en atmósfera controlada de los dispositivos producidos en él.

### 3.1. PREPARACION DE SUSTRATOS PARA EL DEPOSITO DE LAS PELICULAS

Las películas se depositaron sobre obleas de silicio cristalino de:

a) alta resistividad  $\rho = 200 \Omega \text{ cm}$ , tipo n, orientación ( 111 ) para caracterización por infrarrojo.

b) baja resistividad  $\rho = 1 \Omega \text{ cm}$ , tipo p, orientación ( 100 ) para caracterización eléctrica.

En las de tipo a) el proceso de limpieza consiste en: un baño en HF al 25 % durante un tiempo que va de cinco a diez minutos.

En las de tipo b), se siguió el proceso ideado por E. A. Irene<sup>1</sup> el cual consiste:

- 1.- Enjuagar en  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada.
- 2.- Enjuagar con peróxido básico ( $1\text{NH}_4\text{OH} / 1\text{H}_2\text{O}_2 / 5\text{H}_2\text{O}$ ) a  $65^\circ\text{C}$  con agitación ultrasónica.
- 3.- Repetir el paso 1.-
- 4.- Enjuagar con peróxido ácido ( $1\text{HCl} / 1\text{H}_2\text{O}_2 / 5\text{H}_2\text{O}$ ) a  $65^\circ\text{C}$  con agitación ultrasónica.
- 5.- Repetir el paso 1.-
- 6.- Sumergir 10 - 15 seg en HF al 48%.
- 7.- Repetir el paso 1.-
- 8.- Secar con  $\text{N}_2$  limpio y seco.

---

<sup>1</sup> J. of Electrochem. Soc. 121, (12), 1613, (1974).

### 3.3. DEPOSITO DE LAS PELICULAS

Con los sustratos completamente limpios dentro de la cámara se hace un prevacío de limpieza con la bomba turbomolecular. La finalidad de este prevacío ( $p = 10^6$  Torr) es reducir al mínimo la presencia de gases contaminantes al momento del depósito. Simultaneamente, por medio del calentador y el controlador de temperatura se calientan los sustratos hasta la temperatura que se utilizará en el depósito. Para el depósito, se cierra la válvula de cortina que aísla la cámara de la bomba turbomolecular. Se hacen fluir los gases desde los cilindros hacia la cámara de reacción a través de las líneas y controladores de flujo, con los flujos programados para el depósito. Al mismo tiempo se evacúa con la bomba Rects la cámara y se activa la válvula de mariposa para mantener la presión deseada en el depósito.

Una vez que se tiene estable la temperatura y la presión, se enciende el plasma con el generador de radiofrecuencia (rf) ajustando y acoplado su salida para producir y mantener estable dicho plasma. Bajo estas condiciones se deja el plasma el tiempo necesario (Según tasa de depósito) para obtener aproximadamente el espesor deseado de las películas.

### 3.1. RESULTADOS

Básicamente el trabajo experimental se efectuó en dos etapas: La primera consistió en tratar de producir películas aislantes (delgadas) de nitruros de silicio depositadas sobre obleas de silicio extrínseco tipo p, a partir de la reacción de  $\text{SiF}_4$  y  $\text{N}_2$ .

Pese a que en esta etapa, se hicieron varias corridas buscando obtener resultados, y se variaron los parámetros más importantes del depósito (flujo de  $\text{SiF}_4$ , flujo de  $\text{N}_2$ , potencia, presión, temperatura del sustrato), no se obtuvo depósito sobre el sustrato. Posteriormente se tuvo acceso a una referencia (Fujita)<sup>2</sup> en la cual se menciona que para lograr el depósito de a-Si: $\text{N}_x$ :F o a-Si: $\text{N}_x$ :H es necesario agregar a la reacción anterior  $\text{H}_2$ . Así, en una segunda etapa se procedió a hacer depósitos con la mezcla de:  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$ . Obteniendo resultados positivos.

En esta ocasión, la variación de los parámetros de depósito, fueron hechas dentro de los rangos especificados a continuación: temperatura de sustrato (250 - 350 °C), presión (350 - 800 Torr), potencia rf (50 - 100 watts), flujo de  $\text{SiF}_4$  (2.5 - 6.0 sccm), flujo de  $\text{N}_2$  (90 sccm) y flujo de  $\text{H}_2$  (30 sccm).

Después de algunas pruebas, en las que variaron no uno, sino cuatro parámetros de depósito (temperatura de sustrato, flujo de  $\text{SiF}_4$ , presión, potencia) se obtuvo depósito sobre el sustrato. Este se logró para una potencia rf de 100 watts y una temperatura de sustrato mayor a 300 °C. Posteriormente, una vez logrado el depósito, se hicieron otros, variando los demás parámetros hasta obtener películas con uniformidad en el espesor y de composición adecuados. La medición del espesor de la película así como el índice de refracción  $n$  se hizo mediante la técnica de elipsometría (citada en el apéndice #2).

En la tabla 3.1 se muestran las condiciones en las que fueron depositadas algunas películas con uniformidad (en cuanto a espesor) aceptable, y en particular las películas que fueron caracterizadas eléctricamente. Estas películas se depositaron sobre obleas de silicio

J. Electrochem. Soc., Oct., 2566 (1988).

cristalino extrínseco tipo p, orientación (100), resistividad  $\rho = 1 \Omega$  cm y sobre obleas de silicio cristalino extrínseco tipo n, orientación (111), resistividad  $\rho = 200 \Omega$  cm.

El depósito sobre las primeras se hizo para caracterización eléctrica y sobre las segundas para medidas de transmisión IR (infrarojo).

En la tabla 3.1 se muestran también los valores de los índices de refracción, los espesores y las tasas de depósito; estas últimas obtenidas de la razón:

$$RD = \frac{\text{ESPESOR}}{\text{TIEMPO DE DEPÓSITO}} \quad (3.1)$$

En promedio se obtuvo un índice de refracción de 1.66 para nuestras películas depositadas a excepción de la muestra 1 / III / 90 en donde se obtuvo un índice de refracción de 1.45.

#### ESPECTROSCOPIA POR INFRAROJO

En las películas en las que si fue posible el depósito de  $a\text{-Si:N}_{1-x}\text{:F}_x$ , para conocer los distintos enlaces presentes en la película depositada se utilizó la técnica de transmisión de infrarojo.

Esta proporciona los picos de absorción característicos y correspondientes a las frecuencias ( o  $\lambda$  ) de vibración de los distintos enlaces que constituyen la película.

En nuestro caso particular, se tuvo como base los resultados obtenidos por G. Lucovsky y sus colaboradores<sup>3</sup>.

Sus resultados establecen picos asociados a los distintos enlaces:

N - H ( de alargamiento ) en  $3335 \text{ cm}^{-1}$

N - H ( de doblamiento ) en  $1175 \text{ cm}^{-1}$

SiN<sub>x</sub> ( de alargamiento ) en  $885 \text{ cm}^{-1}$

Si ( de relajación ) en  $435 \text{ cm}^{-1}$

Si - H entre  $2100$  y  $2200 \text{ cm}^{-1}$

Los resultados, en nuestro caso fueron:

En general se observaron: Muestras 3 / 2 / 90, 2 / 2 / 90 y 1/4/90  
Figuras 3.1, 3.2, 3.3, 3.4.

1 ) Ausencia de enlaces N-H ( tanto de alargamiento como de

---

<sup>3</sup> J. Vac. Sci. Technol. A4(3), May/June 1981 (1984).

N. DE CORRIENTE	1/II/80	2/II/80	3/II/80	1/III/80	1/IV/80
FLUJO $(\text{SI} \cdot \text{I}^2)$ ( SCOM )	1.5	3.0	6.0	2.58	2.5
FLUJO $(\text{C} \cdot \text{N}^2)$ ( SCOM )	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
FLUJO $(\text{OH}^2)$ ( SCOM )	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
POTENCIA W ( WATTS )	100	100	100	100	100
PRESION P ( TORRS )	300	300	300	300	300
TEMPERATURA DE SUSTRATO ( ° C )	270	300	290	350	350
TIEMPO DE DEPOSITO ( MINUTOS )	25	35	30	50	40
RACION DE DEPOSITO ( Å / MIN )	12.6	17.0	38.2	32.82	31.11
INDICE DE RETRACCION	1.42	1.69	1.68	1.45	1.64
ESFESOR ( Å )	314	596	1146	1641	1261

Tabla # 3.1

Condiciones de depósito de las muestras y los parámetros que de ellos se obtienen.



Fig # 2.1.

Análisis de transmisión de infrarojo de la muestra 2 / 2 / 00. No hay enlaces N-H, Se ve evidentemente un pico de absorción en  $892 \text{ cm}^{-1}$  y ligeros picos de absorción cerca de  $800$  y  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

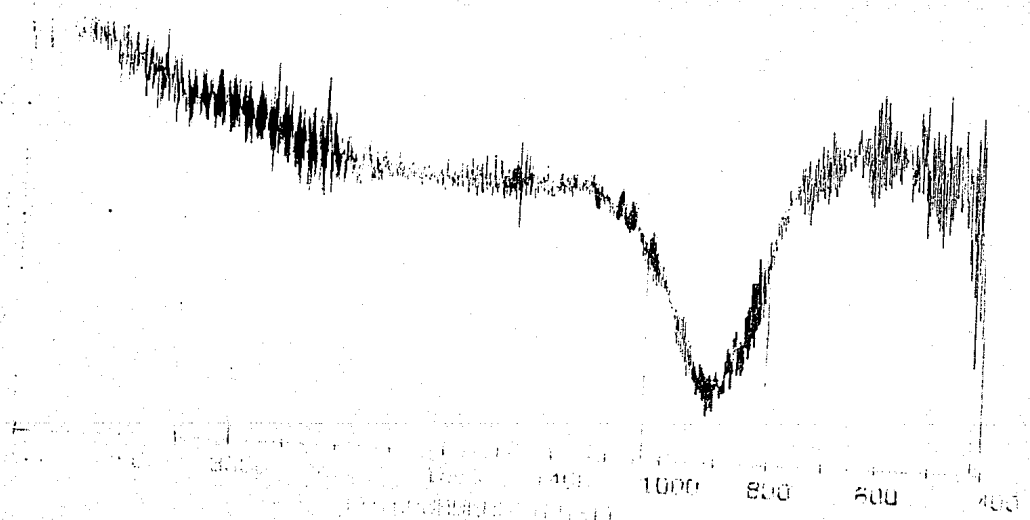


Fig 8.2

Análisis de infrarojo de la muestra 2 / 2 / 90. Hay un pico de absorción asociado con enlaces Si-N en  $898\text{ cm}^{-1}$  y parece ser que de Si en  $420\text{ cm}^{-1}$ . No hay picos de absorción de enlaces N - H.

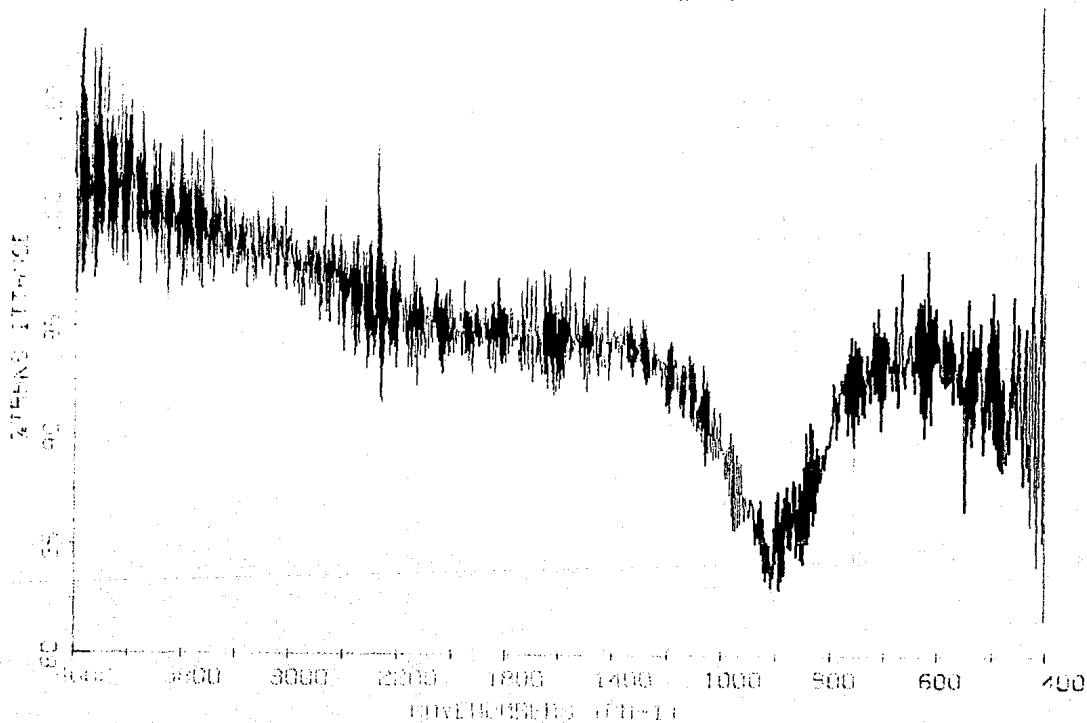


Fig 2.8

Análisis de infrarojo de la muestra 1 / 4 / 90. No hay indicio alguno de la presencia de enlaces N-H, pero si de enlaces C=N en el punto situado en  $885 \text{ cm}^{-1}$ .

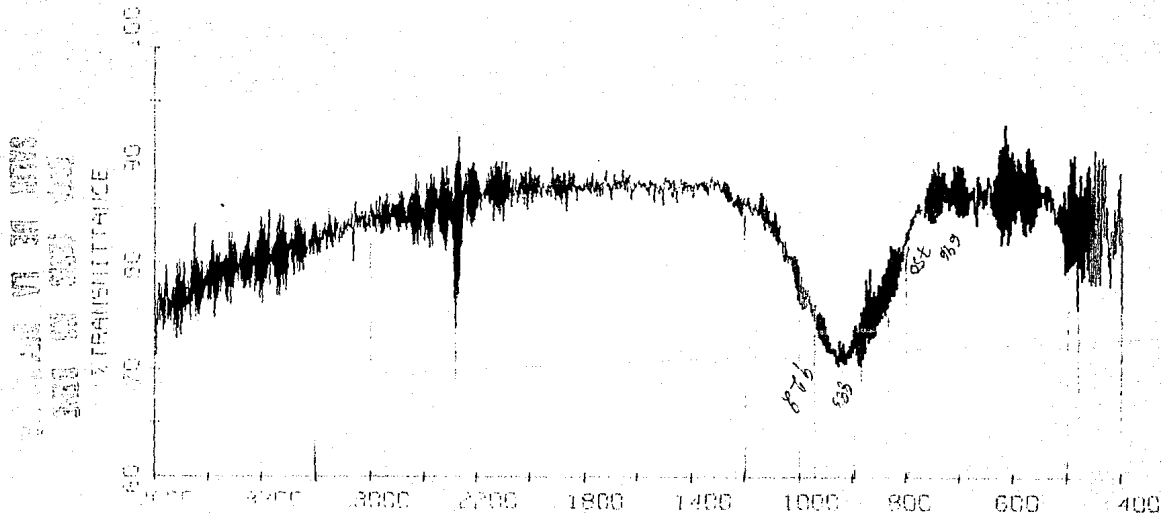
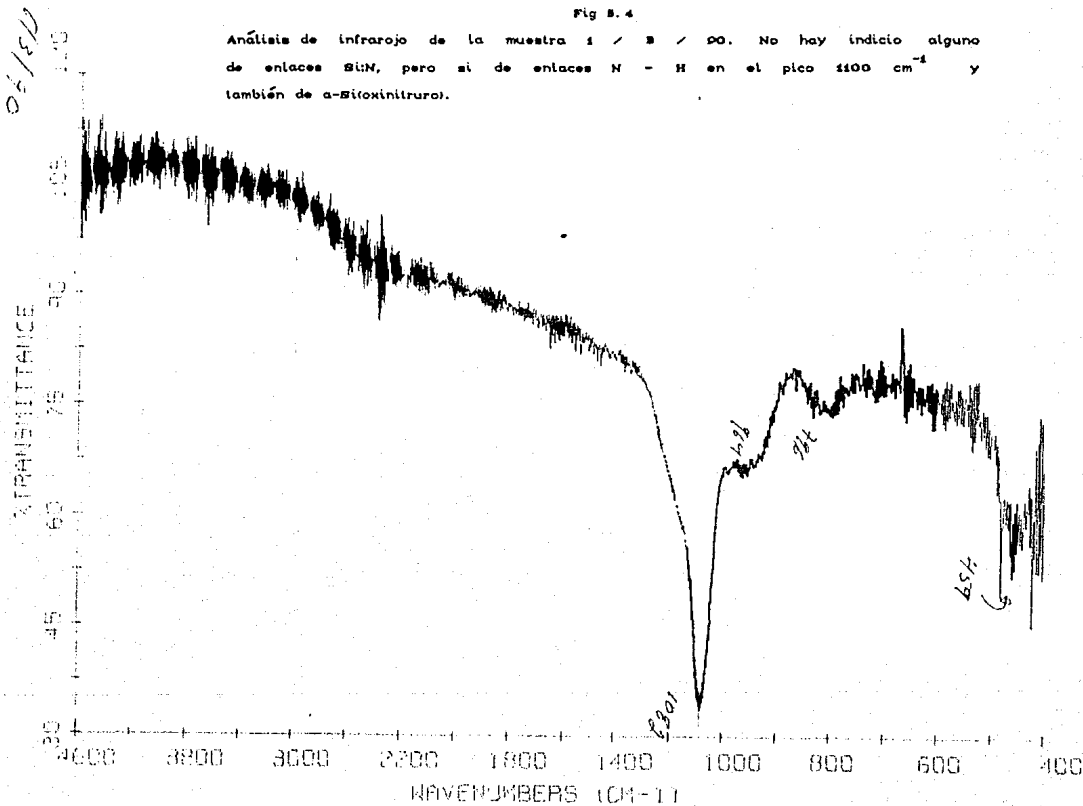


Fig B. 4

Análisis de infrarojo de la muestra 1 / B / 00. No hay indicio alguno de enlaces Si-N, pero sí de enlaces N - H en el pico  $1100 \text{ cm}^{-1}$  y también de  $\alpha$ -Si oxinitruro.



doblamiento).

2 ) Presencia de enlaces Si-N en las cercanías del pico de absorción reportado por Lucovsky( 885  $\text{cm}^{-1}$ ) en 893  $\text{cm}^{-1}$  y 885  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente en las muestras.

3 ) Presencia de Si en los alrededores del pico de absorción reportado por Lucovsky( 435  $\text{cm}^{-1}$  ), en nuestro caso en 420  $\text{cm}^{-1}$ .

Mientras que en la muestra 1 / 3 / 90:

Se observaron picos en 1082  $\text{cm}^{-1}$ , 796  $\text{cm}^{-1}$  y 459  $\text{cm}^{-1}$  los cuales se pueden asociar con los reportados para enlaces Si-O, los cuales son 1075  $\text{cm}^{-1}$ , 800  $\text{cm}^{-1}$  y 450  $\text{cm}^{-1}$  para los distintos tipos de vibración. Se observa además un pico en 964  $\text{cm}^{-1}$  el cual puede ser asociado a enlaces Si - F<sub>2</sub>.

#### CARACTERIZACION ELECTRICA

Para caracterizar eléctricamente los nitruros, se evaporaron sobre la película aislante contactos de aluminio en un arreglo de pequeños cilindros de 0.1 cm de diámetro, área de  $7.5 \times 10^{-9} \text{cm}^2$  y 1000 A de espesor. Se utilizó la totalidad de la estructura; es decir, la oblea sobre la que se haya depositada (semiconductor), el nitruro de silicio en si (aislante) y el contacto de aluminio (metal). En inglés a dicha estructura se le conoce estructura MIS (metal- insulator- semiconductor) la cual ya fue mencionada anteriormente.

Una estructura MIS se comporta en ciertos límites de voltaje como un capacitor de capacitancia variable, en donde la capacitancia total es la suma de las capacitancias en serie del aislante y de la región de carga espacial del semiconductor( Sze, Nicollian )<sup>4</sup>; es decir,

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{\text{semiconductor}}} + \frac{1}{C_{\text{nitruro}}} \quad (3.2)$$

en donde la capacitancia del nitruro está dada por:

---

<sup>4</sup> Current Transport and maximum Dielectric Strength of Silicon Nitride Films de S. M. Sze. Journal of Applied Physics. Vol. 38, # 7. June 1967.

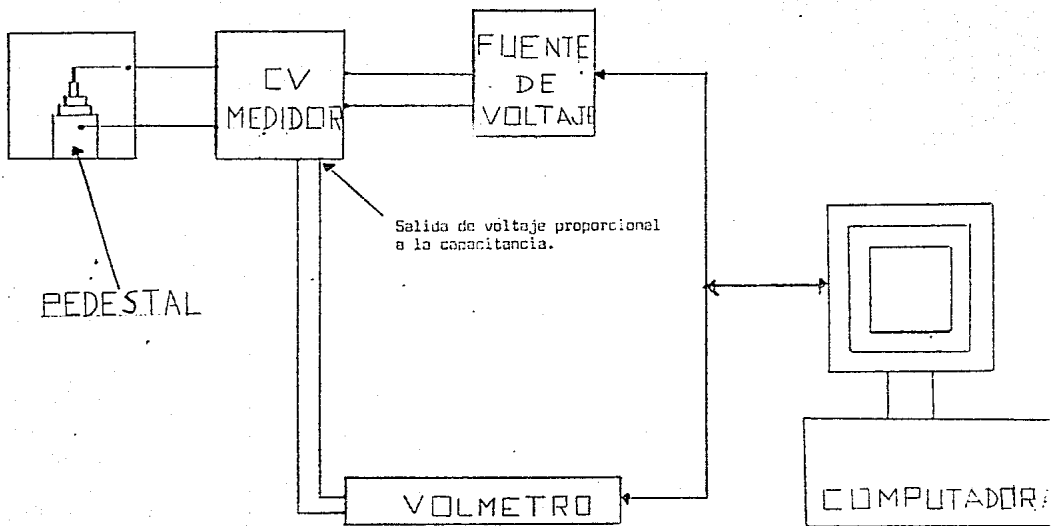


Fig # 3.5.  
Arreglo experimental de caracterización eléctrica.

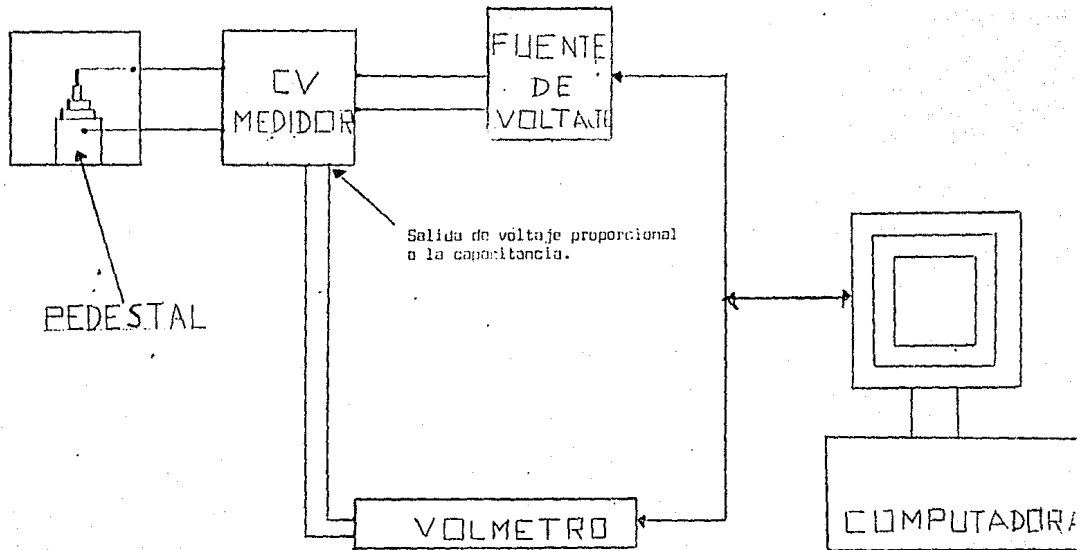


Fig # 3.3.

Arreglo experimental de caracterización eléctrica.

$$C_{\text{nitruro}} = \frac{\epsilon_{\text{nit}} \epsilon_0 A}{d} \quad (3.3)$$

siendo  $A$  el área del electrodo,  $d$  el espesor del aislante,  $\epsilon_{\text{nit}}$  la constante dieléctrica relativa y  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío. Por otro lado, la capacitancia  $C_{\text{semi}}$  es la debida al semiconductor y varía con el voltaje aplicado a la estructura MIS en forma muy peculiar que depende de la frecuencia a la que se mide la capacitancia.

Las medidas de capacitancia vs voltaje de la estructura MIS se hicieron mediante el arreglo experimental automatizado que se ha implementado en el ITH de la UNAH para tal fin.

En la fig 3.5 se muestra dicho arreglo para el cual se utiliza un medidor de capacitancia a 1 MHz marca Boonton Mod 72B, una fuente de voltaje programable marca Keithley Mod 230 y un voltmetro digital programable marca Keithley Mod 194 High speed, los cuales son controlados mediante una computadora Printform. Con interfase IEEE-488. Fig 3.5

La muestra se coloca dentro de la cámara metálica aterrizada. Fig 3.5

La gráfica 3.6 muestra las características  $C - V$  para una estructura MIS, medida a una frecuencia de 1 MHz, aplicando un voltaje rampa de 0.5 volts / seg. Esta gráfica muestra un comportamiento típico de una estructura MIS, para el semiconductor tipo  $p$  (Esta prueba que efectivamente el nitruro de silicio depositado funciona como un aislante, en el rango de voltaje mostrado en la fig.).

La capacitancia debida al aislante (nitruro de silicio) se obtiene de esta gráfica y es igual al valor asintótico máximo de la capacitancia, el cual ocurre en este caso para valores negativos del voltaje aplicado sobre el electrodo de aluminio. Como es bien sabido (Zse, Nicollian) en este caso hay una acumulación de huecos en el semiconductor tipo  $p$ , lo cual hace que la capacitancia del semiconductor sea muy grande ( $C_{\text{semi}} \rightarrow \infty$ ) por lo que se puede despreciar el segundo término en la ecuación (3.2), obteniéndose que

$$\frac{1}{C_{\text{max}}} = \frac{1}{C_{\text{nit}}} \quad (3.4)$$



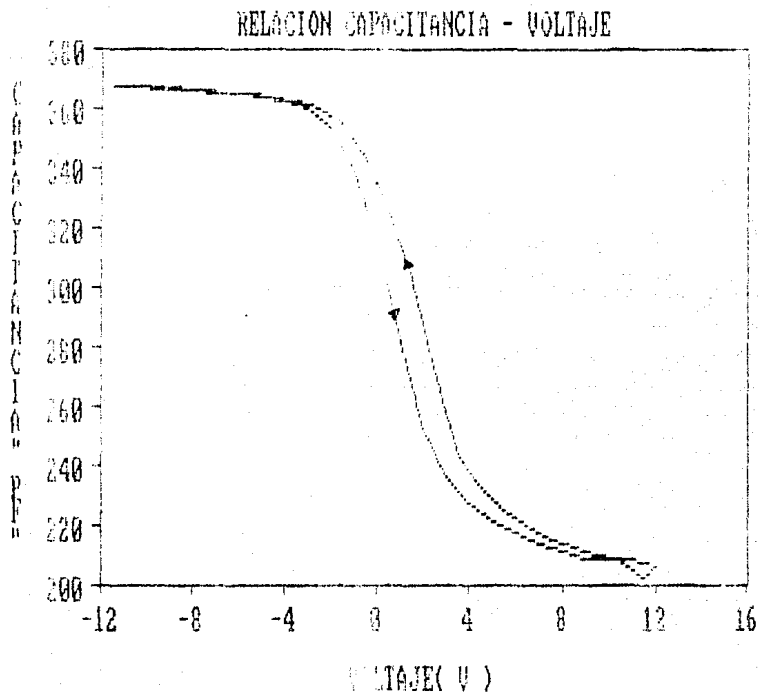


Fig # 3.6

Características C-V a 1 MHz para el punto ( 5, 7 ) de una estructura MIS, con Silicio tipo p con una rampa de 0.5 V/s. Archivo: cvn1437.

Así, para determinar el valor de la constante dieléctrica del nitruro de silicio se usó la expresión

$$\epsilon_{\text{nit}} = \frac{1}{A \epsilon_0} \quad (3.5)$$

en donde

$$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ pF / cm}$$

Dado que se tomaron en consideración, distintos puntos con distinto valor de  $C_{\text{max}}$ , se obtuvo un valor promedio de  $\epsilon_{\text{nit}}$ ; considerando el área y el espesor promedio del nitruro de silicio.

Para conocer el área del electrodo se tomó una fotografía ampliada y se midió a escala. Tomando como área promedio  $A = 7.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$  y del espesor promedio  $d = 1.26 \times 10^{-5} \text{ cm}$  y considerando las capacitancias máximas en cada caso, se obtuvo: Constantes dieléctricas dentro del intervalo ( 6.53 - 7.39 ).

La gráfica  $C$  vs  $V$  ( gráfica # 3.6 ) se tomó dentro del intervalo (-12, 12 volts), en ambos sentidos, resultando una histéresis de aproximadamente 1.2 volts en la dirección mostrada en la figura.

Para obtener las características corriente - voltaje se utilizó una fuente de voltaje programable Keithley y un electrómetro programable Keithley mod 619 controlados con la computadora printaform a través de la interfase IEEE-488, y por programas en Basic que se han desarrollado en el IIM para tal fin. La muestra fue colocada en el sistema de pruebas debidamente aterrizado para evitar ruido en las medidas.

Para medir intensidades de ruptura dieléctrica, se seleccionaron algunas puntos ( contactos ) de la muestra según la geometría siguiente:

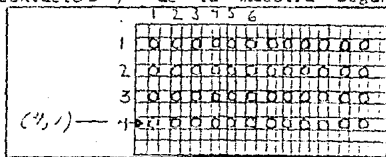


Fig 3.7  
Geometría usada para la caracterización eléctrica.

Se seleccionaron algunos puntos tales como el: ( 3, 2 ), ( 2, 5 ), ( 1, 6 ), ( 6, 7 ) y el ( 5, 7 ).

En todos, para medir  $I$  vs  $V$  se usó una rampa de 1/2 volts / seg y

se incrementó el voltaje desde 0 volts hasta 100 volts en algunos casos ( figuras 3.10, 3.11, 3.12, 3.13 ) y en otros desde 0 hasta 150 volts ( fig 3.8, 3.9 ), conectando las fuentes de voltaje en serie.

En todos los casos se aplicó voltaje negativo a la compuerta, a excepción del punto ( 2, 5 ) fig 3.9 .

Se llegó a la ruptura dieléctrica en dos casos: fig 3.8 y 3.10 obteniéndose voltajes de ruptura de 120 y 100 volts respectivamente.

Así las intensidades de ruptura para los puntos ( 3, 2 ) y ( 1, 6 ) fueron: 10 MV / cm y 7.9 MV / cm respectivamente, considerando un espesor constante de  $1.26 \times 10^{-5}$  cm para el nitruro de silicio.

En el caso del punto ( 2, 5 ), fig 3.9 se aplicaron hasta 150 volts sin que ocurriera ruptura dieléctrica. En los otros casos fig 3.11, 3.12 y 3.13 tampoco se observó ruptura en el rango de 0 a 100 volts.

En algunos casos fig 3.8, 3.10 y 3.11 se ve claramente una región plana para voltajes moderados, en donde se espera que la corriente básicamente sea una corriente de desplazamiento, debida a la variación en la carga almacenada por el capacitor MIS, la cual es debida a su vez, a la variación en el campo aplicado; es decir,

$$I_D = C \, dV / dt$$

en donde C es la capacitancia máxima de la estructura, que se puede tomar aproximadamente constante y  $dV / dt$  la rampa de aplicación del voltaje.

Si se introduce el valor de la capacitancia máxima obtenida y el de la variación del voltaje en la expresión para la corriente de desplazamiento, se tiene:

$$I_D = 2 \times 10^{-10} \text{ Amperes}$$

Sin embargo, en las gráficas 3.8 y 3.10 de I vs V se observaron valores de la corriente de desplazamiento, mayores que el calculado. Más adelante se discute el posible origen de esta diferencia.

En los otros casos, en donde la corriente a voltajes moderados aumenta ligeramente se interpreta como debida a inyección de carga desde el electrodo hacia el aislante. La curva I vs V mostrada en las figuras 3.12 y 3.13 son marcadamente diferentes, en estas la corriente inicial es muy baja, pero se observa una pendiente más pronunciada. También, en las figuras 3.11, 3.12 y 3.13 se ven muchos incrementos abruptos ( locales ) en la corriente.

Por último, de las figuras 3.8 y 3.9 se tomaron entre 13 y 15

# RELACION CORRIENTE-VOLTAJE

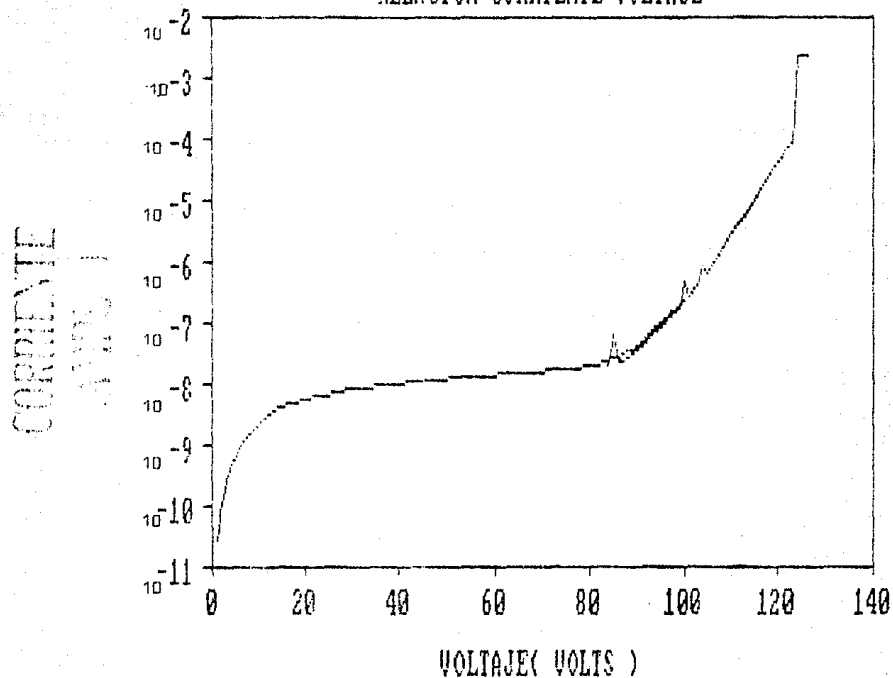


Fig # 3.8

Gráfica de corriente - voltaje para el punto ( 3, 2 ). En la cual la ruptura ocurrió aproximadamente a 120 voltos. Archivo: (vn2142 - 1vms0)

# RELACION CORRIENTE-VOLTAJE

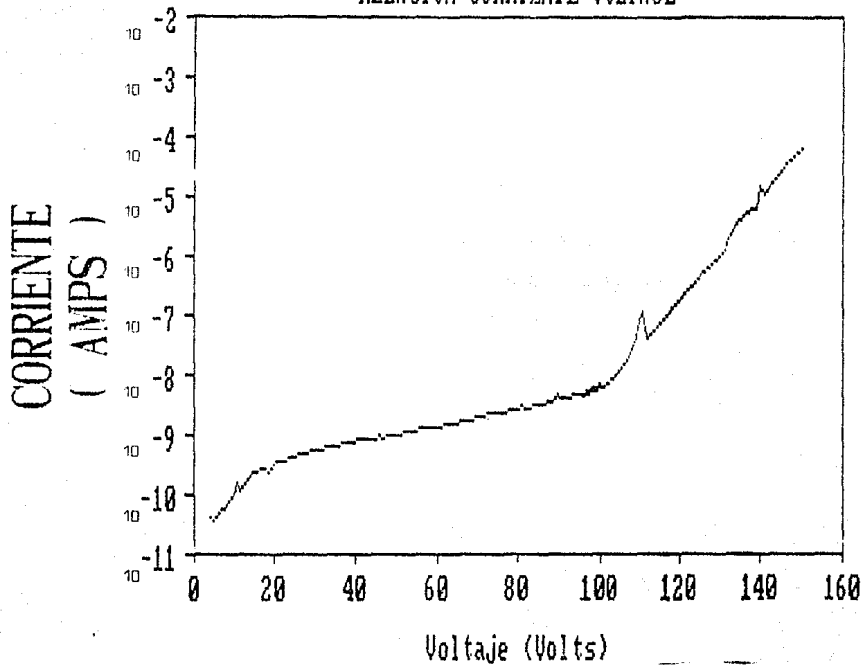


Fig # 3.0

Gráfica de corriente - voltaje para el punto ( 2, 5 ). El punto soporte 150 volts. La ruptura no ocurrió en este intervalo. Archivo : lvn150 - lvn31425.

CORRIENTE  
( AMPS )

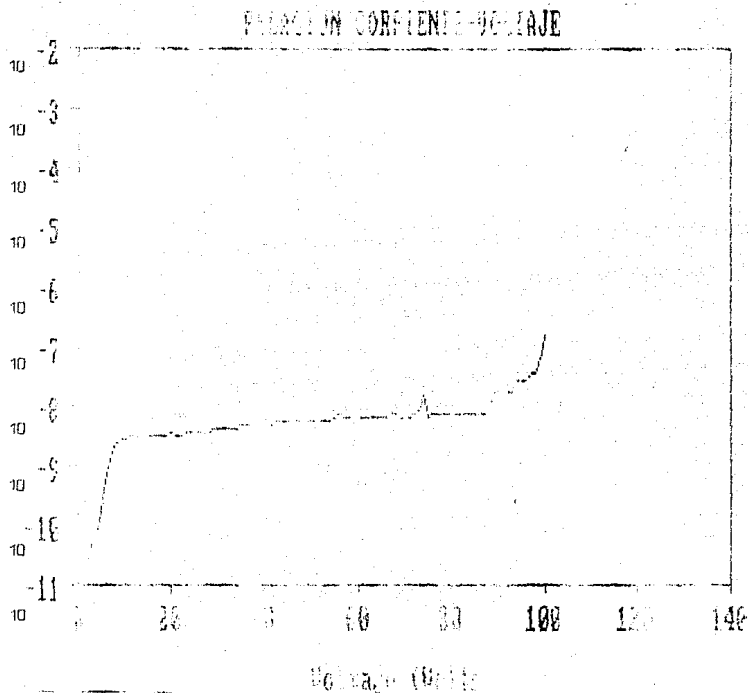


Fig # 3.10.

Grafica de corriente-voltaje para el punto 1, ó 1. El voltaje de ruptura ocurrido a 90 volts. Archivativo:1445.

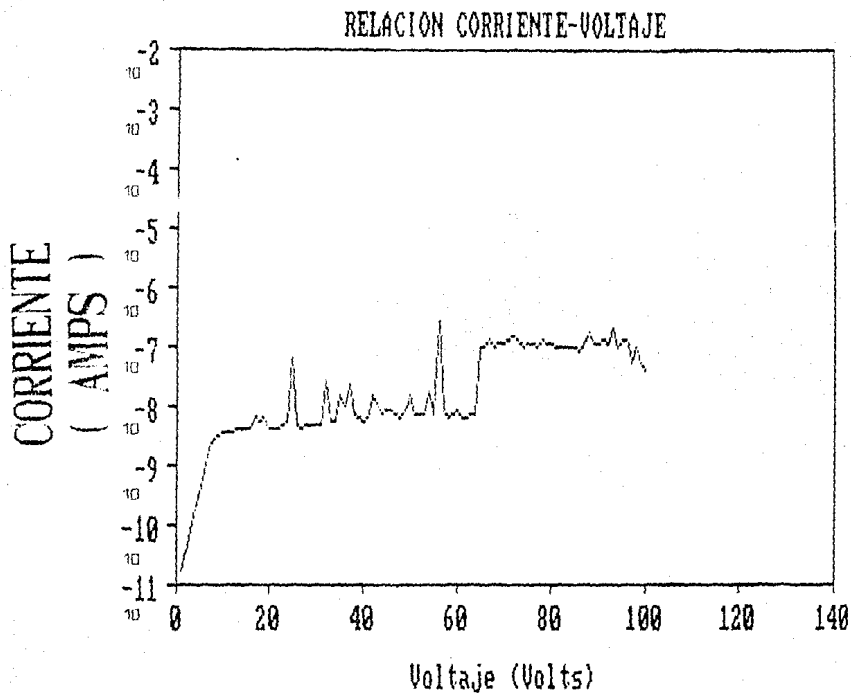


Fig # 3.11.

Grafica de corriente-voltaje para el punto 2, a ). De 0 a 100 volts.

No hubo voltaje de ruptura. Archivo: 1vnt42d.

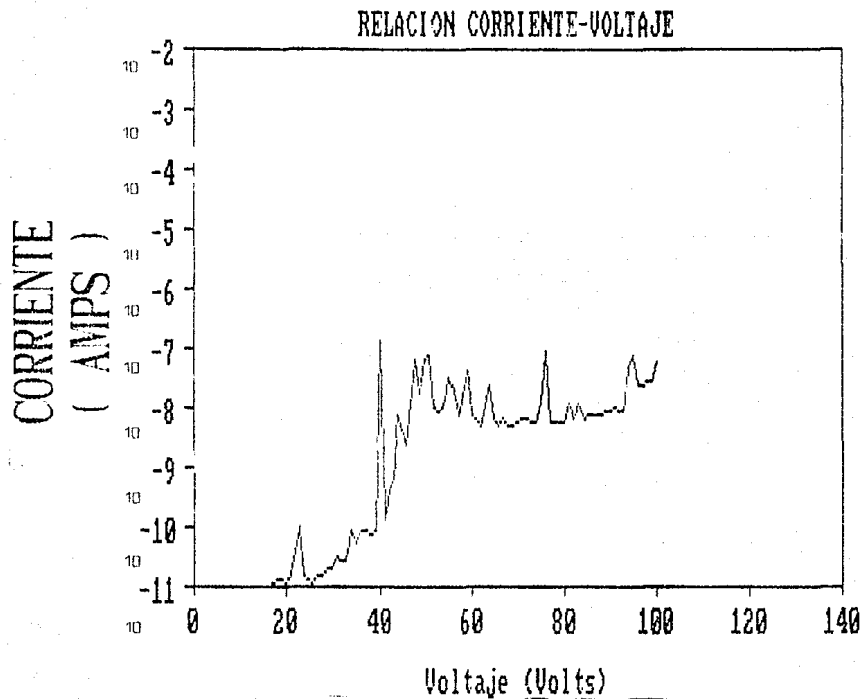


Fig # 3. 12.

Gráfica de corriente-voltage para el punto 6, 7 ). De 0 a 100 volts.

No hubo voltaje de ruptura. Archivo: ivni407.



# RELACION CORRIENTE-VOLTAJE

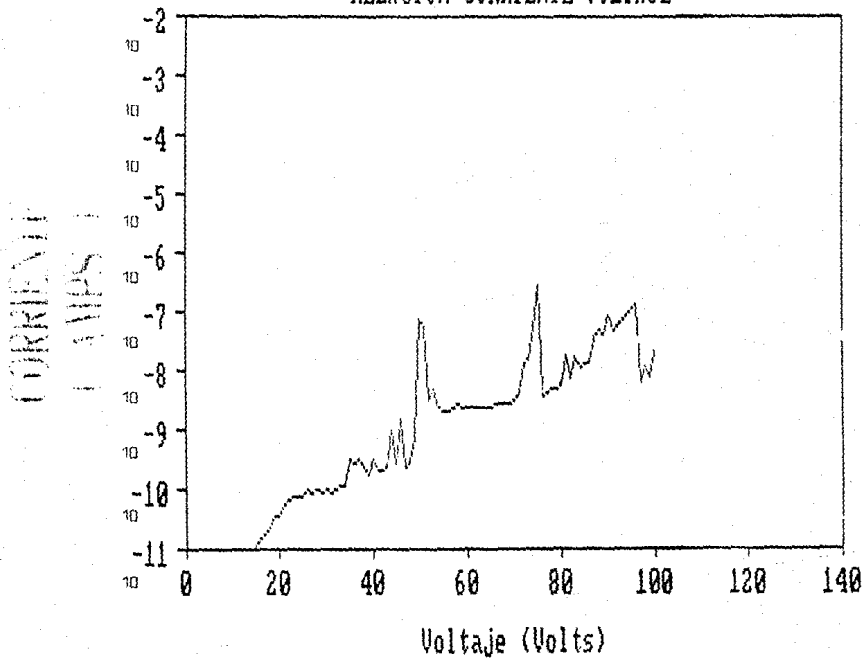


Fig # 3.12

Gráfica de corriente - voltaje para el punto ( 5, 7 ). De 0 a 100 volts. No hubo ruptura. Archivo: ivn: 1457.

puntos en la región cercana a la ruptura y se gráfico  $\ln(I)$  vs  $(V)^{1/2}$ . La gráfica dió en ambos casos fig 3.14 y 3.15 una línea recta con pendiente  $m = 2.6$  y  $m = 2.1$  respectivamente.

Para otros puntos no se observó una relación lineal entre  $\ln(I)$  vs  $(V)^{1/2}$ .

Aprovechando la linealidad de la ley de Ohm ( $I = V / R$ ), se tabularon y graficaron datos de  $I$  vs  $V$  de cuya pendiente  $m$  se obtuvo el valor de la resistencia  $R$ . En este caso no se aplicó un voltaje rampa, sino que se fue aumentando paso a paso manteniendolo durante algun tiempo fijo en cada valor. El rango de voltaje fue: ( 25, 45 Volts ).

Para tres diferentes contactos de la muestra, se obtuvieron: Una resistencia promedio de

$$R = 1.173 \times 10^{+12} \Omega$$

( escogidos dichos puntos en la segunda región; es decir, en la región de inyección de corriente activada por portadores ).

Por último, se uso la relación ( obtenida en el apéndice A 1 ):

$$\rho = \frac{R A}{l}$$

para calcular la resistividad  $\rho$ . La resistividad  $\rho$  promedio obtenida es:

$$\rho = 1.1105 \times 10^{+15} \Omega \text{ cm}$$

También se calculó la resistividad a un campo eléctrico de 2 MV/cm que aplicado a nuestro nitruro de espesor  $1.25 \times 10^{-5}$  cm corresponde a un voltaje de 25 volts. La resistividad promedio  $\rho$  a 2 MV/cm fue:  $\rho = 9.05 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ . En la figura 3.18 se muestra una de estas curvas.

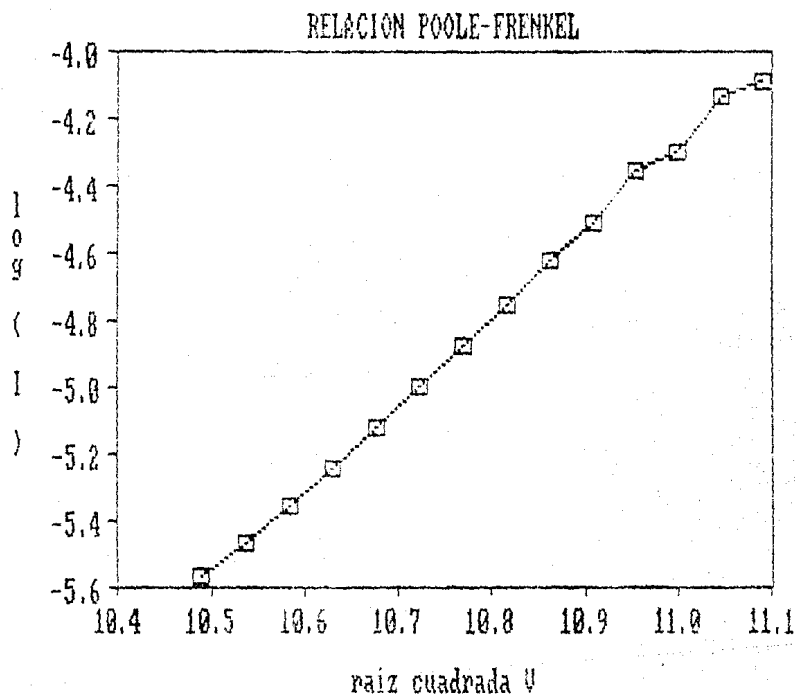
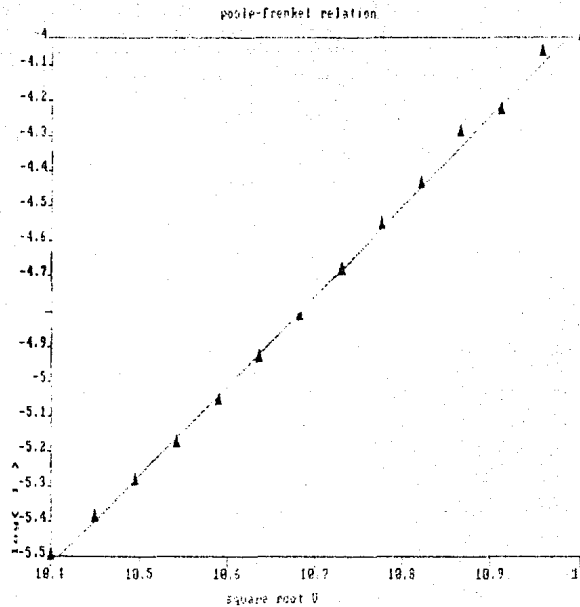


Fig. 8.14

Relación Poole - Frenkel en el punto (8,2) en la región cercana al punto donde ocurrió el voltaje de ruptura.



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

COEFFICIENT = 2.0000E-001  
 THE VARIANCE = 4.963E-04

Fig 8.15

Recta ajustada a la relación de Poole - Frenkel del punto (3, 2)

# RELACION POOLE-FRENKEL

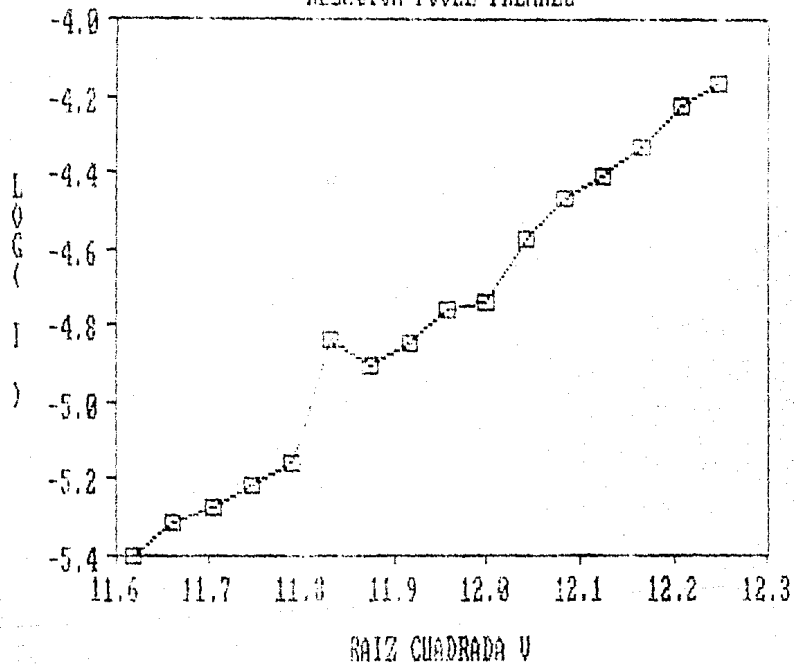
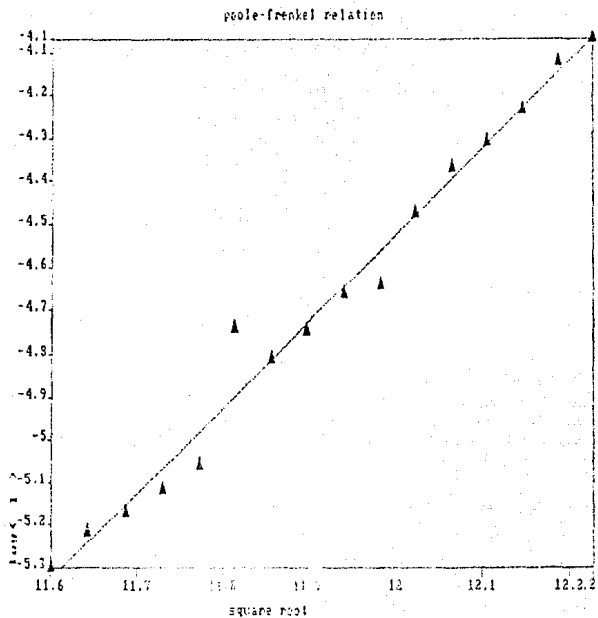


Fig 8.10

Relación Poole - Frenkel en el punto (2, 5) en la región cercana a 150 volts.



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 IS

$$(-2.871E+01) + ( 2.005E+00)X$$

THE VARIANCE = 0.712E-03

Fig 3.17

Recta ajustada a la relación de Poole - Frenkel del punto (2, 5).

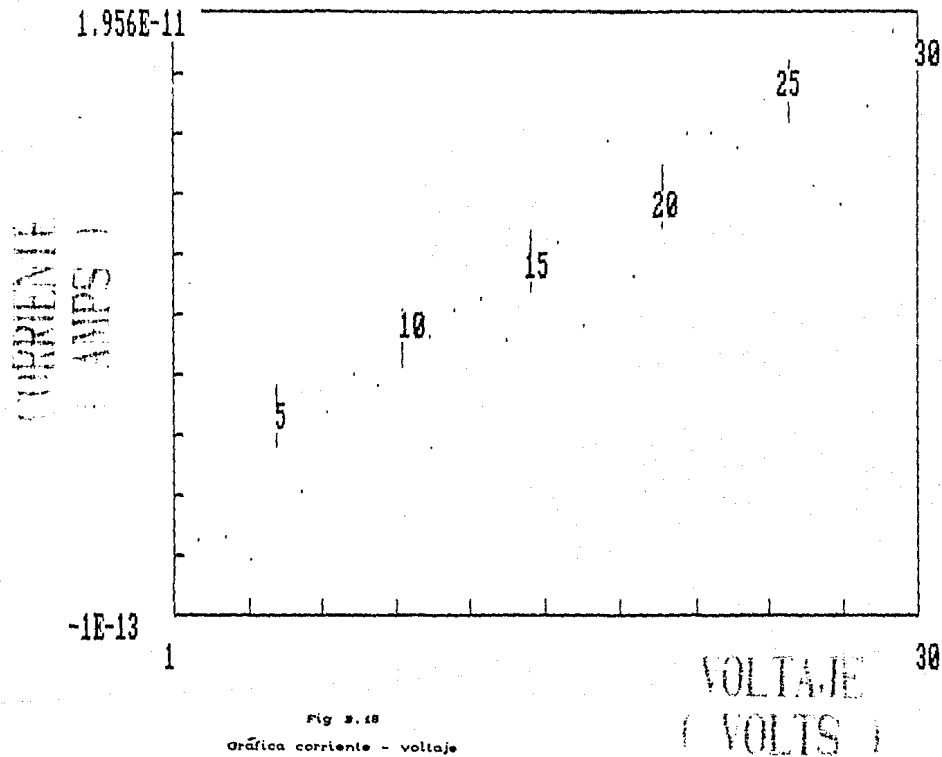


Fig 2.10

Gráfica corriente - voltaje

Usada para calcular la resistividad en un punto. Archivo: resist42.

# GRAFICA CORRIENTE-VOLTAJE

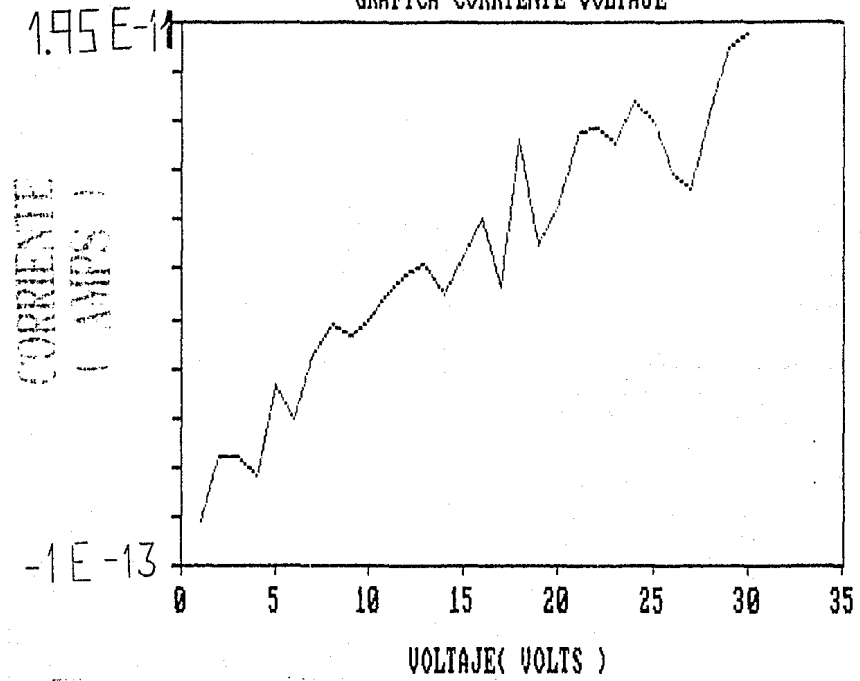


Fig 8.18'



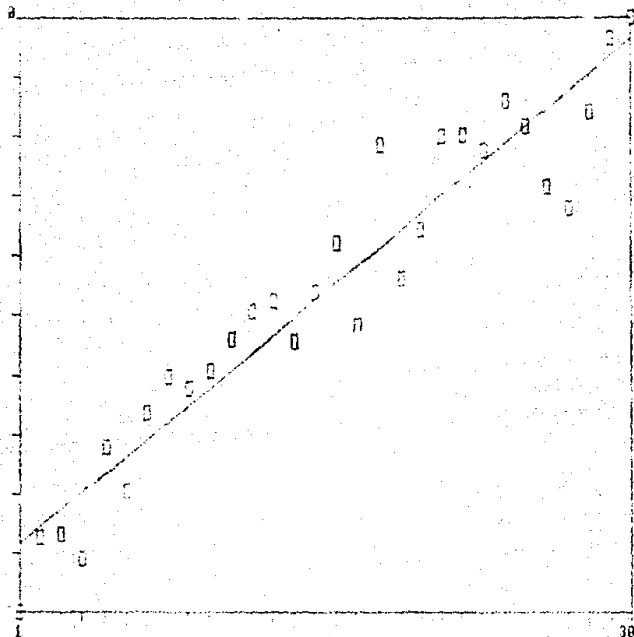


Fig 9. 10

Recta ajustada a los datos de la fig 9. 10

THE REPRESENTING POLYNOMIAL OF LINE : -

$$y = 1.614E-10 + (5.246E-13)x$$

THE CORRELATION COEFFICIENT : -

#### 4.1. DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

La primera cuestión por discutir es: Analizar que sucedió en la primera y segunda etapas de la producción de los nitruros de silicio fluorinado.

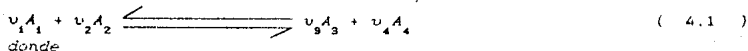
Como se recordará, en la primera etapa se trataba de obtener depósito de nitruro de silicio sobre la oblea (silicio extrínseco tipo p) a partir de la descomposición de  $\text{SiF}_4$  y  $\text{N}_2$ .

¿ Cual fue la situación aquí ?

Según se ha visto en un capítulo anterior (formación de las películas) en un plasma se crean toda una variedad de especies resultantes, no resultan únicamente iones, sino también átomos individuales y radicales; es decir, se tienen en primer instancia átomos individuales, iones y radicales químicamente activos de Si, F y N. Los cuales quedan en un estado de inestabilidad temporal que las va a llevar a enlazarse con otros elementos para recuperar sus estabildades perdidas.

Más adelante se señala que se depositan sobre el sustrato, aquellas especies que han alcanzado el equilibrio eléctrico, en tanto que las inestables aún quedan a la espera de lograr enlazarse con otra molécula inestable y así recuperar su equilibrio eléctrico o de lo contrario permanecer en dicho estado y ser expulsado de la cámara de reacción por medio de la bomba de extracción.

La ecuación de la reacción<sup>1</sup> en el equilibrio es:



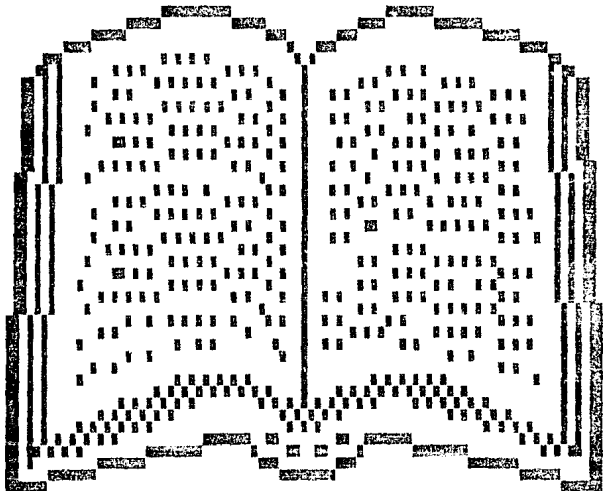
$v_1, v_2, v_3, v_4$  designan los números de moles de cada componente que se hallan presentes en un instante dado y  $A_1, A_2, A_3, A_4$  son los componentes capaces de experimentar la reacción.

Ahora bien, una posible explicación muy simplista pero lógica y

---

<sup>1</sup> Calor y Termodinámica. Zemarsky, cap 16. pag 593. Editorial Aguilar, Madrid 1979.

CAPITULO # 9  
DISCUSION DE  
RESULTADOS Y



CONCLUSIONES

que manejan algunas referencias<sup>2</sup>, del porqué no se forma película en este caso, está basada en lo siguiente: Dado que la energía de enlace del Si - F es 5.57 eV en tanto que la del Si - N es 5.21 eV, se tendrán primordialmente enlaces Si - F más productos volátiles que son expulsados de la cámara de reacción.

No hay oportunidad para que se formen especies condensables de Si - N ya que, el fluor satura de inmediato al Si y no permite el enlace Si - N.

Cuando se añadió hidrógeno:

La explicación en los mismos términos de simples energías de enlace, es que ahora se forman en primera instancia enlaces volátiles de HF cuya energía de enlace es 5.86 eV, la cual es mayor que la de los enlaces Si - F ( 5.57 eV ). Así, el hidrógeno no permite que el fluor sature al silicio y entonces es posible que se formen especies condensables de  $\text{SiN}_x$  ( 5.21 eV ).

Respecto al índice de refracción de nuestras películas, como se mencionó en los resultados, a excepción de la muestra 1/3/90 tiene un valor promedio de 1.66 el cual es menor que el reportado para nitruros de silicio hidrogenados depositados a base de  $\text{SiH}_4$  y  $\text{N}_2$  o  $\text{SiH}_4$  y  $\text{NH}_3$  ( se reporta que en estos, éste tiene un valor promedio de 2 o que está en el rango ( 1.8 - 2.3 ). Sin embargo coincide muy bien con el reportado para nitruros de silicio fluorinados a base de  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ . El hecho de que los nitruros de silicio fluorinados tengan un índice de refracción menor que los respectivos hidrogenados, se atribuye precisamente a la incorporación de átomos de fluor. Así, el resultado del índice de refracción ( 1.66 ) en principio indica que en nuestro nitruro de silicio hay átomos de fluor incorporados, los cuales a su vez aumentan la estabilidad de los enlaces ( Fujita ). Respecto a la muestra 1/11/90 que tuvo un índice de refracción de 1.45, se puede considerar que dicha película más que un nitruro de silicio se asemeja a un óxido de silicio. Esta aseveración se puede sustentar en base a los siguientes argumentos: En primer lugar, como se mencionó en la sección de resultados fue de nuestro conocimiento el hecho de que hubo fugas en la cámara de depósito al momento de este, y

<sup>2</sup> Fujita. J. Appl. Phys. 57 (2), 15 January 1985.

dado que la presión de depósito fue menor que la presión atmosférica es muy probable que haya penetrado hacia la cámara una cantidad apreciable (para la composición de la película) de  $H_2O$  y/o oxígeno. Considerando nuevamente la jerarquía de las energías de enlace de los distintos componentes que pudo haber en la cámara, la energía del enlace Si - O viene siendo la mayor ( 8.39 eV ) por lo que se favorece la formación de monóxido de silicio más que un nitruro de silicio. Esto se refuerza más con el valor del índice de refracción obtenido para esta película que es relativamente cercano al del dióxido de silicio ( 1.46 ) y con el espectro de transmisión de infrarojo obtenido de la misma, que como se mostró en los resultados correspondientes, se asemeja a la de un óxido de silicio aunque un tanto deformado.

Del análisis por IR (infrarojo) se ve que en las muestras obtenidas a partir de  $SiF_4$ ,  $N_2$  y  $H_2$  hay predominantemente enlaces Si - N puesto que se observan picos de amplitud considerable, en posiciones que coinciden aproximadamente con los reportados en otros laboratorios. El pico de absorción cercano a  $435\text{ cm}^{-1}$  se asocia con vibraciones de átomos de silicio.

Dentro del límite de detección del espectrofotómetro ( 0.1 % ) utilizado no se observó ningún pico apreciable en posiciones que corresponden a enlaces Si - H o N - H por lo que se puede afirmar que el  $H_2O$  no se incorporó en nuestras películas o si se incorporó debe ser una cantidad insignificante, que no es detectable con IR.

Comparando el espectro de infrarojo de Fujita y el nuestro, se observa que en su espectro hay presentes enlaces de N - H en  $3350\text{ cm}^{-1}$  y en el nuestro no. La diferencia de tal hecho se cree, que reside en lo siguiente: 1.- Que su espectrofotómetro sea más sensible que el nuestro o que debido a las diferentes condiciones de depósito (en cuanto a los flujos de  $SiF_4$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ) no se haya favorecido en nuestro caso la formación de dichos enlaces. Tampoco se puede apreciar absorción IR debida a enlaces  $SiF_2$  la cual, como ya se mencionó en la presentación de los resultados tiene un mínimo en  $930\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. Sin embargo si de esto se infiere que no hay incorporación de fluor en las películas se contradice el argumento que justifica el índice de refracción de 1.6 - 1.7. Esto se puede

conciliar si se acepta que haya incorporación de flúor en la película pero que o está incorporado en una cantidad no detectable por IR o la banda de absorción correspondiente a los enlaces Si - N que se extiende hasta  $1200\text{ cm}^{-1}$  apantalla el pico de absorción Si - F<sub>2</sub>.

La forma de la gráfica que resulta de graficar C vs V muestra en principio que el nitruro de silicio funciona bien como aislante en el rango medido. La histeresis resultante revela la presencia de carga atrapada en la interfase silicio- nitruro de silicio (electrodo).

La presencia de estados de interfase puede ser debida a que por una descomposición insuficiente del nitrógeno, las películas depositadas tienden a ser ricas en silicio amorfo el cual como ya se ha visto posee gran cantidad de enlaces sueltos. Por otro lado se sabe que la limpieza del sustrato puede ser determinante para la reducción de estos estados de interfase.

Por otro lado para el caso ideal, la gráfica C - V no da histeresis en tanto que para el caso real y el nuestro en particular da una histeresis que se abre en 1.2 volts, lo cual es atribuible a impurezas que desvían la curva.

Para la discusión de los resultados de I vs V se toma como base el caso ideal; es decir, aquel que observa dos regiones:

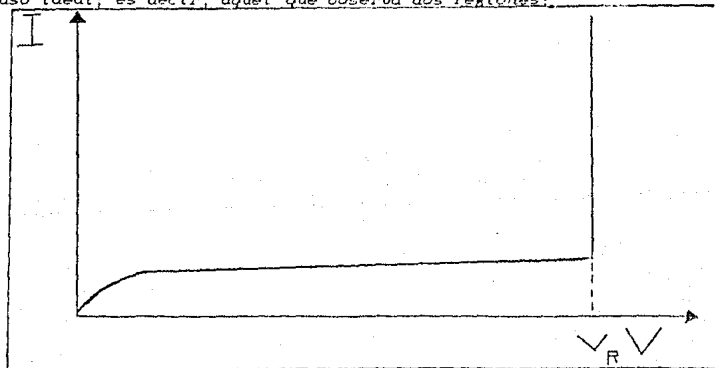


Fig # 4.1

Comportamiento I vs V para el caso ideal.

1) La de corriente de desplazamiento y 2) la de ruptura.

Analizando nuestras gráficas de  $I$  vs  $V$  se ve que estas no definen dos, sino cuatro regiones diferentes; es decir, dos regiones intermedias más que en el caso ideal.

Una de ellas a voltajes moderados (lejos de la ruptura) en la cual ocurre inyección prematura de portadores y otra a voltajes cercanos al voltaje de ruptura en donde la corriente aumenta monótonamente y rápidamente para pequeños incrementos de voltaje.

Empezaremos por discutir las características de las corrientes de desplazamiento observadas. Como se mencionó en los resultados (figs. 3.8, 3.9 y 3.10) se ve claramente una corriente de desplazamiento. Se observa también cierta discrepancia entre el valor calculado de la expresión  $I_D = C dV/dt$  y el medido en el electrometro. La  $I_D$  esperada es:  $I_D = 4 \times 10^{-10}$  A y la medida es:  $I_D = 1 \times 10^{-8}$  A.

Como conciliar estas diferencias?

Se cree que esto se puede deber a corrientes de fuga; es decir, aquellas que fluyen a lo largo de la superficie del nitruro, entre el electrodo de la compuerta y el contacto posterior del capacitor, y que pueden ser generadas por adsorbatos sobre la superficie mencionada.

La existencia de corrientes reales de este orden, a través del nitruro, se puede excluir en base a la resistividad  $\rho$  asociada a nuestras películas.

Para voltajes un poco mayores, se define en algunos casos, la segunda región; la de inyección prematura de carga hacia el aislante. Esta se observa claramente en la fig. 3.11 para un voltaje de 62 volts, que se puede considerar moderado con respecto al de ruptura.

Para voltajes un poco mayores que los anteriores, se observan (figs. 3.8 y 3.9) un aumento apreciable en la corriente que puede ser debida a efectos de bulbo en el aislante, efectos de contacto o ambos.

Para determinar el o los mecanismos de conducción de corriente en la región cercana a la de ruptura se graficó  $\ln I$  vs  $(V)^{1/2}$  para las curvas 3.8 y 3.9. El resultado dió líneas rectas, como las de las figuras 3.14 y 3.16. En otros casos no se observó una dependencia lineal. En los casos en que se obtuvo línea recta es posible afirmar

que en dicha región la conducción es de Poole - Frenkel, emisión Schottky o una combinación de ambos.

Ahora bien, como se vió en la teoría de mecanismos de conducción, el mecanismo de Poole - Frenkel es un efecto de bulto, en tanto que la emisión Schottky es un efecto de contacto, pero ambos presentan dependencias similares  $I$  vs  $V$ .

En nuestro caso, aun cuando las curvas # 3.8, 3.9 fueron obtenidas para polaridades opuestas y se obtuvieron pendientes ligeramente diferentes  $m = 2.6$  para un caso y  $m = 2.1$  para el otro caso, es difícil decir con seguridad cual fue el dominante en nuestra película, ya que estas medidas se hicieron sobre distintos puntos.

Sin embargo, dado que los resultados obtenidos por otros autores, Sze<sup>3</sup> sugieren que a temperatura ambiente la corriente es controlada por efectos de bulto más que por electrodos. Es posible por tanto, que en nuestro caso el mecanismo sea el de Poole - Frenkel.

En el otro caso en que hubo ruptura a 100 volts (Fig # 3.10), no se observó este mecanismo de conducción antes de la ruptura, ya que aquí ocurrió subitamente.

Por último, en la fig # 3.8 la ruptura ocurrió a 120 volts y a 100 volts para la fig # 3.10. De estos resultados se observa que no solo son distintos, los voltajes de ruptura, sino también la conducción previa a la ruptura, de lo cual se infiere que es muy posible que también los mecanismos de ruptura sean distintos. En el caso en que la ruptura ocurrió a 100 volts (Fig # 3.10) dado que no se observa un aumento apreciable de la corriente antes de este voltaje, podría pensarse en que la ruptura se debió a alguna inestabilidad producida por algún contaminante (partícula de polvo, etc).

Las figuras # 3.12, 3.13 son un tanto confusas ya que se alejan demasiado de la curva ideal. Aquí se cree que las aportaciones de la inyección de portadores y los efectos de bulto aparecen más tempranamente aún y que se superponen con la corriente de desplazamiento.

Por último, una característica común de casi todas las gráficas de  $I$  vs  $V$  que se obtuvieron, es que presentan rupturas locales; es decir,

---

<sup>3</sup> S. M. Sze, J. Appl. Phys. 38, 2051 (1967)



aumentos subitos de corriente para voltajes algunas veces bajos.  
Respecto a este caso, se cree que éstas nos estan evidenciando la  
presencia de impurezas en las superficies de los contactos.

#### 4.2 CONCLUSIONES

---

No hay conclusión. Que cosa ha concluido con respecto a la cual podamos llegar a una conclusión? No hay fortunas que puedan predecirse ni consejos que puedan darse. Adios

William James

---

El funcionamiento óptimo (limpieza, ausencia de fugas, buen control sobre las variables) del sistema de depósito es fundamental para lograr el resultado deseado.

Los parámetros de depósito son fundamentales para éste. En especial la temperatura del sustrato parece ser determinante, ya que para temperaturas menores a 300 °C no hubo depósito. Sin embargo es posible que para otro conjunto de variables de depósito se puede reducir la temperatura.

Se forman a primer instancia, aquellos enlaces cuya energía de enlace es mayor.

El hidrógeno juega el papel de catalizador en las reacciones para el depósito en este caso.

En base a los espectros de transmisión de infrarojo (IR) obtenidos se puede afirmar que las películas están constituidas por enlaces Si-N, en tanto que por el valor del índice de refracción obtenido (1.64), se puede decir que éste coincide con el reportado por otros autores para  $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{F}_z$ . Sin embargo, no puede decirse en que proporción están presentes los distintos elementos. Por lo cual se le denotará como  $a\text{-Si}_x\text{N}_y\text{F}_z$ .

La caracterización eléctrica comprende dos etapas:

- 1) La de C vs V
- y
- 2) La de I vs V

El resultado de la primera indica que el  $\alpha\text{-Si}_x\text{N}_x\text{F}_y$  funciona bien como aislante; en tanto que la histeresis resultante revela información sobre el estado de la carga en la interfase silicio-nitruro de silicio.

El resultado de la segunda revela la aparición de dos estados intermedios mas que en el caso ideal. El primero de ellos lejos de la ruptura, debido a inyección de portadores y el segundo ya próximo al rompimiento, debido a efectos de bulto. La aparición de estos se explica en forma adecuada en base a la teoría aquí mostrada sobre mecanismos de conducción.

Complementariamente se gráfico  $\ln(I)$  vs  $(V)^{1/2}$  y en los casos en que se obtuvo una línea recta, se cree que la conducción es por Poole - Frenkel, ya que a temperatura ambiente la conducción es debida a efectos de bulto. En los otros casos en que no dió línea recta, la conducción es por Poole - Frenkel, emisión Schottky o una combinación de ambas.

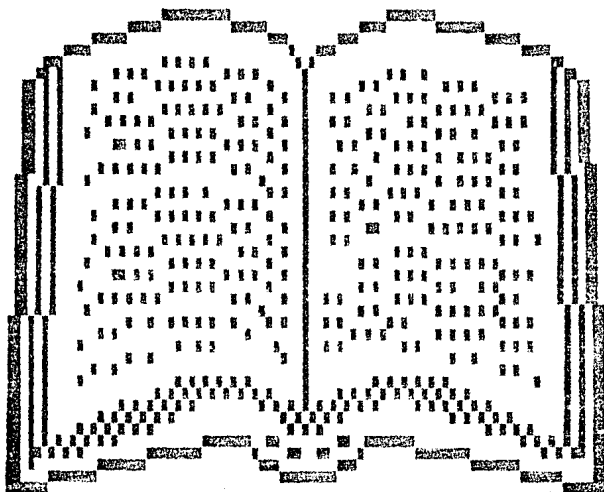
La estabilidad observada en la caracterización eléctrica de las distintas muestras parece ser una consecuencia de la presencia en éstas de fluor. Esta sería a su vez otra prueba indirecta sobre la presencia en la película de éste. Sin embargo, en los picos dados por IR, no se muestran aquellos que le corresponden, probablemente son apantallados y no son visibles.

La presencia de elementos extraños durante el depósito ocasiona que las películas preparadas contengan impurezas, las cuales a la vez que modifican las propiedades eléctricas de la película, las vuelven inestables. (Ejemplo de ello son las rupturas locales que se observan en algunas de las gráficas de  $I$  vs  $V$ ). La incorporación de elementos extraños a la película durante la caracterización también influye en los resultados. Por tanto es deseable una limpieza extrema durante el depósito de la película y su caracterización.

Las películas fueron en principio reproducibles en cuanto a su composición como se ve de los resultados de índice de refracción y

transmisión IP, por lo que nos inclinamos a afirmar que la irreproducibilidad en las características eléctricas de los puntos observados se debe más bien a contaminantes ( partículas de polvo, humedad, grasa, etc ) que a inhomogeneidades en la película.

# BIBLIOGRAFIA



## BIBLIOGRAFIA:

### CAPITULO NUMERO: 1

INTRODUCCION A LA FISICA DEL ESTADO SOLIDO

Por: Charles Kittel . Editorial Reverte . Barcelona

FISICA DEL ESTADO SOLIDO

Por: P.V. Pavlov y A.F. Jojlov . Editorial Mir Moscú

FISICA DE ESTADO SOLIDO Y SEMICONDUCTORES

Por: John McHelvev .Editorial Limusa. México

ELECTRONIC PROCESSES IN NON-CRYSTALLINE MATERIALS

Por: N.F.Mott and E.A Davis . Editorial Clarendon Press .Oxford

LA FISICA CONTEMPORANEA

Colección: Las ciencias en el siglo XX, Editorial UNAM, México, 1983

PLASMA DEPOSITED THIN FILMS

Por: J. Mort, Ph. D y F. Jansen. Editorial CRC Press, INC, Boca Raton Florida.

LA ESTRUCTURA ELECTRONICA DE LOS SOLIDOS

Por: Leopoldo M Falicov . Monografía # 3 OEA

FISICA DE LOS SEMICONDUCTORES

Por: K.V Shalimova. Editorial Mir Moscú

SEMICONDUCTORES

Por: George Bemski Monografía # 6. OEA

AMORPHOUS AND LIQUID SEMICONDUCTORS

Por: Tauc. Editorial Plenum Press . London and New York .1974

PROYECTO DE INVESTIGACION SOBRE FOTOCONDUCTIVIDAD TRANSITORIA Y

MEDIDAS DE CAPACITANCIA TRANSITORIA EN a-Si:H

Por: Juan Carlos Alonso

### CAPITULO # 2

FISICA DEL ESTADO SOLIDO

Por: P.V. Pavlov y A.F. Jojlov . Editorial Mir Moscú

INSULATOR

Por: J. J O'Dwyer. Editorial Clarendon Press. Oxford(1973)

FISICA DE AISLANTES

Por: Richard Williams. Editorial Trillas, México(1974)

PHYSICS OF SEMICONDUCTOR DEVICES

Por: S. M. Sze. Editorial Wiley and Sons, New York 1981. 2nd Edition.

FIELD EFFECT TRANSISTOR

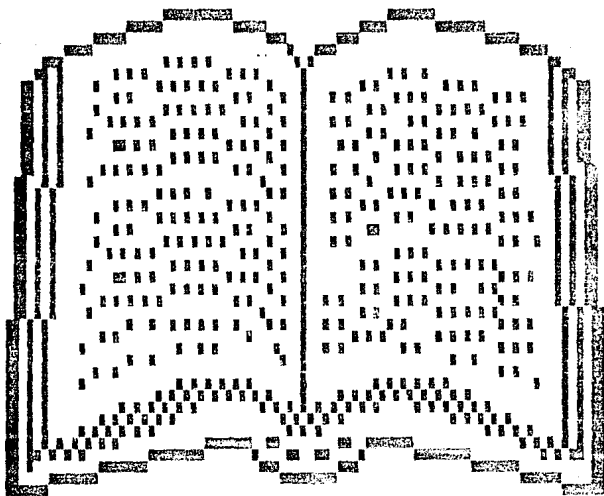
Por; Wallmark and Johnson, Editorial Prantice - Hall Series, Englewood Cliffs, New Jersey

APENDICE

ELECTRICIDAD Y MAGNETISMO

Por; Berkeley Physics Course - vol 2, Editorial Reverte, Barcelona

# APENDICES





### A.1. TRANSPORTE DE CARGA : RESISTIVIDAD , CONDUCTIVIDAD Y MOVILIDAD

En orden de describir el comportamiento de los portadores de carga en diferentes situaciones se examina el movimiento global de cargas en una dirección.

Cuando dichas cargas se encuentran en presencia de un campo eléctrico  $E$ , hay un movimiento global de ellas y se produce una corriente eléctrica. Como resultado de los procesos de dispersión, los portadores adquieren una velocidad de arrastre promedio, dada por:

$$\langle v \rangle = \mu E \quad (\mu \text{ en cm}^2/\text{volt-seg}) \quad (A.1)$$

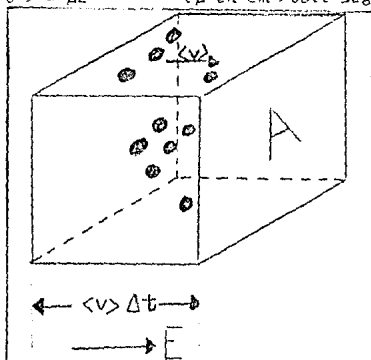


Fig A.1. Partículas que atraviesan el cuadrado de área  $A$  en un intervalo de tiempo  $\Delta t$ .

Si  $n$  es la cantidad de portadores de carga por unidad de volumen, la cantidad de carga  $\Delta Q$  que atraviesa la superficie de área  $A$  en un tiempo  $\Delta t$  es:

$$\Delta Q = n \langle v \rangle \Delta t A \quad (A.2)$$

La densidad de corriente  $J$  es la carga transferida en la unidad de tiempo por unidad de área; es decir,

$$j = \frac{I}{A} = \frac{\Delta Q}{\Delta t A} = n \langle v \rangle = n \mu \bar{E} \quad (A.3)$$

Si al factor  $n \mu$  se le llama conductividad  $\sigma$ ; es decir,

$$\sigma = ne\mu \quad (\sigma \text{ en } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}) \quad (\text{A.4})$$

se tiene la ecuación constitutiva

$$j = \sigma E \quad (j \text{ en } \text{A cm}^{-2}) \quad (\text{A.5})$$

o, en términos de la resistividad  $\rho$  ( $\Omega \text{ cm}$ )

$$E = \rho j \quad (\text{A.6})$$

Las ecuaciones (A.4), (A.5) y (A.6) son completamente generales y fundamentales para hacer la conexión entre teoría y experimento.

Para hacer la conexión entre teoría y experimento considerese una pequeña muestra. Experimentalmente se aplica un voltaje  $V$  entre los extremos de una muestra con una geometría dada (ver fig A. 2), y se mide la corriente que pasa a través de ésta.

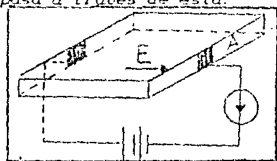


Fig A. 2

Luego se considera el par de ecuaciones  $E = V / L$  y  $j = I / A$ . Si se sustituyen estas ecuaciones en (A.4) se obtiene:

$$V = \rho \frac{L}{A} I \quad (\text{A.7})$$

En el caso en que la resistividad  $\rho$  sea independiente del voltaje aplicado se define el factor  $\rho L / A = R$  y se obtiene como caso particular la conocida relación  $V = RI$ , en donde la relación entre  $I$  y  $V$  es lineal. Sin embargo en general la resistividad  $\rho$  y  $j$  o la conductividad  $\sigma = 1 / \rho = ne\mu$  como se sabe, además de que depende de parámetros como la temperatura, puede depender del voltaje aplicado en cuyo caso la relación entre la corriente  $I$  y el voltaje ya no será lineal.

La dependencia de la conductividad con la temperatura para un material dado se determina a través del comportamiento de la concentración de portadores  $n$  y de la movilidad  $\mu$  con respecto a dicho

parámetro. La  $n$  que aparece en las ecuaciones anteriores va a ser en algunos casos la concentración de electrones libres en la banda de conducción.

En términos de  $n$ ; es decir, su magnitud se tiene para una misma temperatura:

$$n(\text{metales}) \gg n(\text{semiconductores}) \gg n(\text{aislantes})$$

Como se verá más adelante en semiconductores, la concentración de portadores en las bandas aumenta con la temperatura, mientras que en metales esta concentración de portadores libres en la banda de conducción no varía apreciablemente con la temperatura  $T$ .

En un semiconductor la movilidad  $\mu$  ( $\text{cm}^2 / \text{voltio-seg}$ ) depende del enlace atómico de los imperfecciones de la red y de la microestructura. A través de la definición dada para ésta y mediante algunas sustituciones se llega a:

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (\text{A.8})$$

$m$  es la masa efectiva del portador

$\tau$  es el tiempo promedio entre colisiones

Por tanto la movilidad  $\mu$  está determinada por el tiempo  $\tau$  en el que acumula - cantidad de movimiento dirigido - a partir del campo eléctrico aplicado.

Para conocer la movilidad  $\mu$  es necesario conocer el llamado tiempo medio de relajación<sup>(1)</sup>. En este se manifiesta de modo considerable el mecanismo de dispersión.

Cuando predomina la dispersión de los portadores por las vibraciones acústicas de la red (fonones)

$$\mu(T) = a T^{-3/2} \quad (a \text{ es una constante}) \quad (\text{A.9})$$

En semiconductores atómicos al crecer la temperatura  $T$  la movilidad

<sup>(1)</sup> Se introduce este en razón de ser la dispersión por oscilaciones de la red la predominante a la temperatura ambiente en semiconductores intrínsecos.

$\mu$  se incrementa proporcionalmente a  $T^{3/2}$ . Si la dispersión se produce solo por iones de impureza pasa por un máximo y luego disminuye proporcionalmente a  $T^{-3/2}$ .

Como función de la temperatura  $T$ , la movilidad de los portadores se determina por expresiones del tipo:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{m^*}{e} \sum_i \frac{1}{\tau_i} = aT^{3/2} + bT^{-3/2} \quad (\text{A.10})$$

donde  $m^*$  es la masa efectiva del electrón<sup>2</sup>

$a, b$  son magnitudes constantes

En los semiconductores hay que tomar en cuenta que conforme aumenta la temperatura los enlaces de la banda de valencia se rompen quedando en esta enlaces incompletos (huecos) los cuales también van a participar en la conducción por el mecanismo llamado conducción por huecos por lo que se hace necesario reescribir algunas expresiones para la conductividad  $\sigma$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), la resistividad  $\rho$  ( $\Omega\text{ cm}$ ), la movilidad  $\mu$  ( $\text{cm}^2/\text{voltio-seg}$ ), la densidad de corriente  $j$ , etc.

La conductividad eléctrica  $\sigma$  en estos es directamente proporcional a la suma de los productos de las movilidades de los electrones de conducción y de huecos de valencia por sus respectivas densidades:

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_h \quad (\text{A.11})$$

Cuando los electrones libres son los portadores mayoritarios  $n \gg p$

$$\sigma = ne\mu_n \quad (\text{A.12})$$

Si los huecos son los portadores mayoritarios  $p \gg n$

$$\sigma = pe\mu_h \quad (\text{A.13})$$

<sup>2</sup>Refleja esta la influencia del potencial periódico de la red sobre el movimiento del electrón en el cristal bajo la acción de la fuerza exterior.

## APENDICE # 2: ELIPSOMETRIA

Es esta una técnica en la que se hace incidir un haz luminoso sobre una muestra, con un cierto ángulo de incidencia ( generalmente  $70^\circ$  ) a la cual se le da un estado de polarización conocido. Y el cual se refleja especularmente con cambios apreciables en su estado de polarización.

El cambio de polarización se relaciona mediante las ecuaciones de Fresnel, con los índices de refracción del sustrato de las películas y el espesor de la película. Conociendo el índice de refracción complejo del sustrato se obtiene el índice de refracción de la película y su espesor.

Con esta técnica se obtienen muy buenas resoluciones ( de 2 a 3 Å ), pero dependen de que también se conozca el índice de refracción del sustrato.

El espesor a medir depende de la transferencia de la película a la luz polarizada, pero pueden determinarse espesores desde algunos Å hasta 2000 Å.