



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO DEPOSITADAS
SOBRE ARSENIURO DE GALIO POR LA TÉCNICA DE ROCÍO
PIROLÍTICO ULTRASÓNICO Y SU CARACTERIZACIÓN

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

JOSÉ CHÁVEZ RAMÍREZ



TUTOR: DRA. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO
AMEZCUA
AÑO: 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Agradecimientos

A la Dra. Guillermina Burillo Amezcua por su dirección en el desarrollo de este trabajo, por toda su amistad y apoyo ilimitado.

De manera muy especial al Dr. Miguel Aguilar por todo su apoyo en el desarrollo de este trabajo, y al Dr. Ciro Falcony por su apoyo en el acceso a sus instalaciones y todos sus comentarios hacia el trabajo.

Al Ing. Juan García Coronel por su asesoría en la parte técnica, así como a Marcela Guerrero, Rogelio Frago, A. Guillén y Ana Soto por su importante asistencia en las mediciones.

A los doctores: Antonio Campero Celis, Luis Emilio Orgaz Baqué, Jacqueline Quintana Hinojosa, Monserrat Bizarro Sordo y Elizabeth Sandra Rodil Posada por todo el tiempo dedicado en la revisión de este trabajo y por sus valiosos comentarios.

A los doctores: Sebastián López, Octavio Álvarez, José Guzmán, Manuel García, Gabriel Romero, José Alanís, Alicia Negrón por su ayuda y sus sugerencias.

A la profesora: Act. Rosa L. Ojesto MG por todo su apoyo.

A todos mis compañeros y amigos.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por esta gran oportunidad de superación.

A todos mis Profesores.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

A la memoria de mis PADRES

El trabajo fue realizado en el ICN-UNAM, así como una estancia en el Departamento de Física del CINVESTAV, Sección de Estado Sólido.

Glosario

Chemical Vapor Deposition (CVD) Técnica de crecimiento de películas delgadas por depósito de vapores químicos

Energy Dispersive Spectrometer (EDS) Espectrometría por discriminación de energía por medio de la cual se realizan análisis químicos

Field Effect Transistor (FET) Transistor de efecto de campo

Insulated Gate Field Effect Transistor (IGFET) Transistor de efecto de campo de compuerta aislante

Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET) Transistor de efecto de campo Metal-Oxido-Semiconductor

Multi-Channel Analyzer (MCA) Analizador multicanal utilizado en el EDS

Metal Insulator Semiconductor (MIS) Dispositivo electrónico formado por un metal, un aislante y un semiconductor

Metal Oxide Semiconductor (MOS) Dispositivo electrónico formado por un metal, un óxido y un semiconductor

Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) Técnica CVD asistida por plasma

Pyrolysis Reacción química asistida térmicamente

Scanning Electron Microscope (SEM) Técnica utilizada en el análisis de la superficie de materiales sólidos

Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis) Técnica utilizada para determinar el gap óptico de materiales

Atomic Force Microscope (AFM) Técnica utilizada en la caracterización de la superficie de los sólidos

GaAs Compuesto binario formado por galio y arsénico

Al₂O₃ Oxido de aluminio

N,N-DMF Dimetilformida

Al (acac)₃ Acetilacetonato de aluminio

I-V y C-V Corriente y capacitancia contra voltaje

D_{it} Densidad de estados de interfase

Atomic Layer Deposition (ALD) Técnica de crecimiento que utiliza una serie de vapores químicos, además de gases precursores

Resumen

En este trabajo se hace un estudio y caracterización de la interfase entre el arseniuro de galio (GaAs) con óxidos, en particular óxido de aluminio (Al_2O_3). El trabajo está enfocado en determinar las condiciones de preparación de la superficie del GaAs y el depósito de una película delgada aislante de Al_2O_3 , con la finalidad de lograr una pasivación de la superficie del GaAs y contar así con un sistema eficiente para aplicaciones en la industria microelectrónica. Se usó la técnica de rocío pirolítico para el depósito de las películas aislantes; utilizando acetilacetato de aluminio y dimetilformamida como disolvente. Los substratos son de GaAs con orientación (100) y el crecimiento se hizo a temperaturas de 300-600°C. El trabajo involucra la implementación de estructuras tipo MOS (Metal-Oxido-Semiconductor) con el propósito de extraer la información relativa a la interfase óxido-semiconductor. Además de evaluar la calidad aislante de la película delgada sobre este semiconductor. El estudio del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$ requiere de otras técnicas de caracterización, tales como: la caracterización óptica; elipsometría con el propósito de conocer el espesor y el índice de refracción de las películas, además de llevar a cabo medidas de espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-vis), con la finalidad de conocer la transparencia de la película de óxido de aluminio. El conocimiento completo de este sistema requiere también llevar a cabo estudios complementarios: como la composición química de la película, por medio de espectroscopía de rayos-X dispersados (EDS). También se hicieron tratamientos químicos al GaAs, tales como: diferentes enjuagues y un depósito de una capa de Al-Ga previo a la película de Al_2O_3 . Este trabajo aporta resultados originales en el campo de películas delgadas y la microelectrónica; ya que se utiliza un sistema simple, como lo es el sistema de rocío pirolítico, para el depósito de las películas delgadas de Al_2O_3 sobre GaAs. El orden de los pasos llevados a cabo para el depósito de las películas fue de la siguiente forma:

1. Se hizo un tratamiento químico de lavado con ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y agua, además de sulfuro de amonio a la superficie del GaAs.
2. Se deposita una película delgada de Al-Ga previa al depósito del óxido de aluminio con una molaridad de 3g de acetilacetato de aluminio.
3. Se depositan las películas de óxido de aluminio.
4. Una vez depositadas las películas, se seleccionaron aquellas para su caracterización eléctrica, estructural y óptica.

Los resultados obtenidos indican que: el tratamiento de la superficie del GaAs con una película previa de aluminio-galio (Al-Ga), conduce a una mejor característica eléctrica de la interfase para muestras con alto dopaje que es donde obtenemos la reproducibilidad de nuestras muestras; obteniéndose una densidad de estados de interfase relativamente baja, (10^{12} 1/cm²-eV) comparada con el mismo sistema, pero no depositando la película de Al-Ga, y una constante dieléctrica entre 8 y 11. Una concentración de 3 grs de Al(acac)₃ en 100 mL de N,N-DMF se ha usado para el depósito de las películas. Los depósitos se han implementado con la adición de un rocío de agua durante el depósito, obteniéndose películas de buena calidad aislante, que soportan campos eléctricos de hasta 6 MV/cm sin ocurrir rompimiento dieléctrico.

Dentro de la caracterización estructural se determinó que las películas presentan una composición química relativa cercana a la del Al₂O₃ para temperaturas bajas. Mediante elipsometría de longitud de onda fija, la medida del índice de refracción, resulta cercana a 1.64.

Como se menciona, el trabajo aporta contribuciones originales en la investigación de películas delgadas aislantes de óxido de aluminio sobre el semiconductor, que en este caso es el GaAs, ya que se usa una técnica simple y barata, observando buenas características sobre este tipo de semiconductor.

CONTENIDO

	Pág.
Glosario	
Resumen	
CAPÍTULO 1.	1
1.1 Introducción	1
1.2 Planteamiento del problema	5
1.3 Metodología	5
1.4 Hipótesis	6
1.5 Organización del trabajo	7
CAPÍTULO 2. TEORÍA: TÉCNICA DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN	8
2.1 El proceso pirosol	8
2.2 Caracterización eléctrica	13
2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	42
2.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	56
2.5 Espectroscopia de Ultravioleta-visible	59
2.6 Elipsometría de una longitud de onda	63
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	66
3.1 El sistema de depósito	66
3.2 Los materiales fuente	68
3.3 Substratos utilizados y sus características	68
3.4 Limpieza química de los substratos	69
3.5 Las películas depositadas	70
3.6 Operación del sistema de depósito y obtención de las películas	70
3.7 Preparación de las estructuras MOS	72
3.8 Equipo utilizado para la caracterización óptica, estructural y eléctrica	73
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	77
4.1 Elipsometría de una longitud de onda	77
4.2 Análisis químico por dispersión de energía EDS	79
4.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	83
4.4 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible	85

4.5 Caracterización eléctrica	86
CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN	98
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	112
Trabajo a futuro	114
Apéndice (Fórmulas Químicas)	115
Referencias	116

CAPITULO 1

1.1 Introducción

Los transistores de efecto campo (FETs-Field Effect Transistors- por sus siglas en inglés) de compuestos semiconductores ocupan un lugar importante en la industria electrónica: amplificadores, osciladores, mezcladores de frecuencias, interruptores, atenuadores, moduladores de ondas y limitadores de corriente.

Circuitos integrados de alta velocidad basados en FETs de GaAs han sido desarrollados y ampliamente utilizados en diversos equipos electrónicos. La ventaja básica de los dispositivos de GaAs incluye una alta movilidad y velocidad electrónica, la cual conduce a un tiempo de tránsito pequeño y respuesta rápida, así como, los substratos semi-aislantes de GaAs reducen las capacitancias parásitas y simplifican el proceso de fabricación. Otros sistemas como AlGaAs/InGaAs, InGaAs/InP, etc., han exhibido propiedades superiores para aplicaciones en circuitos de muy alta velocidad. La tecnología del GaAs tiene una ventaja significativa sobre el silicio en términos de velocidad, disipación de potencia y resistencia a la radiación. Sin embargo, la tecnología de semiconductores compuestos ha sido menos desarrollada. En el silicio, la calidad del dispositivo depende de la pureza del material, mientras que en un semiconductor compuesto como el GaAs, la composición del material es de vital importancia. Por ejemplo, los defectos que degradan el funcionamiento del dispositivo pueden ser causados por una deficiencia de átomos de arsénico, la calidad pobre de un óxido sobre GaAs y una alta densidad de estados de interfase correspondiente en la interfase óxido-GaAs hace difícil de fabricar dispositivos MOSFETs de GaAs.

En muchos de los dispositivos usados en la microelectrónica, el empleo de materiales aislantes es de gran importancia, ya que por medio de estos se consigue que los dispositivos cuenten con las características aceptables para asegurar su buen funcionamiento [1,2]. Dentro de los materiales aislantes, el dióxido de silicio (SiO_2), en película delgada, ha sido ampliamente utilizado en los circuitos integrados basados en silicio. La razón es que este material es de fácil preparación [3], además de que es un aislante eléctrico de alta calidad. El dióxido de silicio posee una densidad baja de cargas de interfase y constituye una excelente barrera contra la difusión de muchas impurezas. Sin embargo, en el dióxido de silicio en película delgada se generan más estados de interfase cuando éste es expuesto a diferentes radiaciones, tales como: rayos X, rayos UV, haces electrónicos o plasmas. Este material es también altamente permeable a iones alcalinos, tales como el sodio, lo cual da lugar a

inestabilidades en los dispositivos que hacen uso de la película delgada de dióxido de silicio. De aquí, que haya necesidad de estudiar otros materiales dieléctricos que no contengan los problemas que presenta el dióxido de silicio [4-6].

Las películas de nitruro de silicio (Si_3N_4), han mostrado ser buenas barreras contra iones alcalinos, pero normalmente presentan una densidad de estados de interfaz alta, siendo ésta un inconveniente [7].

Otro material aislante lo es el óxido de aluminio (Al_2O_3), el cual se caracteriza por tener una alta estabilidad química y una alta resistencia a la radiación [8,9], una alta conductividad térmica y una baja permeabilidad a iones alcalinos y otras impurezas [10,11]. Dos ventajas más del óxido de aluminio sobre el dióxido de silicio en película delgada son: por un lado, un índice de refracción más alto, de modo que es posible tener una película más antirreflejante cuando esta se deposita sobre silicio por ejemplo, y por otro, posee una constante dieléctrica de casi el doble de la que presenta el dióxido de silicio. Esta última característica permite tener una película de óxido de aluminio con mayor grosor, conservando la misma capacitancia por unidad de área, alcanzando con esto una mayor protección de la superficie semiconductor debido a pequeñas perforaciones [5], o bien, se puede tener la posibilidad de reducir las dimensiones de los dispositivos microelectrónicos, conservando también la misma capacitancia por unidad de área. Todas estas propiedades hacen del óxido de aluminio un material atractivo en microelectrónica, así como en otros campos de aplicación tecnológica [4].

Hasta ahora se han hecho esfuerzos para aplicar las películas de Al_2O_3 como óxidos de compuerta en estructuras MOS (Metal-Oxido-Semiconductor), utilizando como semiconductores a:Si y GaAs [12], InP [13], así como GaInPAs [14]. Se le ha aplicado también como dieléctrico de compuerta en circuitos CMOS [15] y con las mismas aplicaciones en dispositivos IGFET's [16]. Se ha estudiado también para aplicaciones como capas de pasivación [8], como mascarillas contra impurezas [17] y se estudian sus aplicaciones que tienen las películas delgadas como sensores químicos [18]. Las películas de Al_2O_3 dopadas con cloruro de cerio [19] o con terbio [20], presentan características de luminiscencia con aplicaciones en pantallas planas. Se le ha estudiado también como cubiertas en herramientas de corte, con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales [21].

En muchas de las aplicaciones anteriores, las películas de Al_2O_3 han sido preparadas tanto por métodos de depósito físicos como químicos [4]. De este modo, las películas de óxido de aluminio encuentran aplicaciones en diversos campos de interés tecnológico y es ésta una razón importante para que se siga estudiando a este material y quizá pueda algún día reemplazar al dióxido de

silicio o al nitruro de silicio en alguna de sus aplicaciones, dentro del campo de la microelectrónica.

Antecedentes en cuanto a las técnicas de depósito que se han utilizado para depositar películas de óxido de aluminio existen muchos en la literatura, a continuación se mencionan algunos:

Las películas delgadas de Al_2O_3 obtenidas mediante el depósito de vapores químicos (CVD) se basan en la pirólisis u oxidación de materiales organometálicos o bien en la hidrólisis de haluros de aluminio a una temperatura generalmente alta [22].

El proceso CVD pirolítico de películas amorfas de Al_2O_3 es muy apropiado cuando se emplea como material fuente isopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) a una temperatura de reacción de 420°C en atmósferas de N_2 y/o O_2 [23,24].

Mediante la pirólisis de trióxido de aluminio ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Al}$) a temperaturas de 400 a 750°C , se obtienen películas de óxido de aluminio amorfo [25].

El empleo de acetilacetonato de aluminio ($\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$) conduce también a la obtención de películas de óxido de aluminio [6,26-30].

A temperaturas de depósito de 230°C y a partir de $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ y vapor de agua, es posible obtener películas de óxido de aluminio. El vapor de agua juega en este caso un papel muy importante en el proceso de oxidación y produce películas puras y libres de residuos de carbono [6].

Mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico es posible obtener películas de óxido de aluminio con el mismo material fuente, $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, y oxígeno a una temperatura de 430°C [29].

El depósito de películas delgadas por la técnica de rocío pirolítico constituye una técnica atractiva, ya que es de fácil preparación y de bajo costo, con la peculiaridad de que las películas que se obtienen poseen buena calidad [31,32]. Existe poco trabajo, hasta ahora, en cuanto al depósito de películas delgadas de Al_2O_3 mediante esta técnica [29,31-33].

W. J. DeSisto [29], utilizó la técnica de rocío pirolítico ultrasónico para producir películas de óxido de aluminio. El material fuente fue una solución acuosa de $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Las películas fueron depositadas a 430°C sobre sustratos de silicio, mostrando una excelente planaridad, además de ser homogéneas, son libres de poros y con una apariencia a espejo, sin embargo, su calidad aislante no es buena.

Lu, Hong et [34] al, caracterizaron películas delgadas de óxido de aluminio sobre GaAs por la técnica Depósito de Capa Atómica (ALD; por sus siglas en inglés), para la obtención de las películas de óxido de aluminio, utilizaron como precursor trimetilaluminio y agua, la limpieza la llevaron a cabo con HF en un ambiente de plasma de NH_3 , las medidas de C-V muestran un

mejoramiento después del tratamiento con NH_3 y los estudios de XPS muestran un decrecimiento de óxidos nativos del GaAs y además la superficie se ve protegida contra contaminantes. Yoh-Ichiro Ogita et al, Usando trimetilaluminio (TMA) depositaron películas de Al_2O_3 sobre Si por el método de depósito de vapor químico catalítico [35]. Yoh-Ichiro et al, depositaron películas de Al_2O_3 sobre Si a bajas temperaturas (200-400°C) por el método de depósito de vapor químico catalítico [36]. D. Kueck et al, realizaron una configuración de una compuerta dual en un FET, empleando Al_2O_3 por ALD [37]. K. S. Shamala et al, caracterizaron películas delgadas de Al_2O_3 por rocío pirolítico para sensores de humedad [38]. K. S. Shamala et al, realizaron estudios ópticos y dieléctricos de películas delgadas de Al_2O_3 por evaporación de haz electrónico y rocío pirolítico [39]. P. Vitanov et al, depositaron películas delgadas de Al_2O_3 sobre Si por el método de depósito químico [40]. Naoyoshi Komatsu et al, caracterizaron películas de Al_2O_3 con silicio para dispositivos de potencia [41]. M. Yun et al, analizaron estados de interfase en dispositivos MIS con polyfluoreno y Al_2O_3 como capa asilante [42]. Byoungjun Park et al, realizaron características eléctricas de capas de silicio policristalino enbebido en Al_2O_3 [43]. Huey-Liang Hwang et al, reportaron avances en investigación de nano CMOSFET [44]. Ravi Droopad et al, desarrollaron MOSFET basados en GaAs usando epitaxia de haces moleculares [45]. Hideki Hasegawa y Masamichi Akasawa, realizaron tecnología para pasivación en semiconductores III-V [46]. D. T. J. Hurle, estudió defectos puntuales en GaAs y otros compuestos de los elementos III-V [47]. Kwang-Ho Kwon et al, depositaron óxidos de tierras raras sobre GaAs para aplicaciones en MOSFETs [48]. P. V. Nagaraju y Amitava DasGupta, estudiaron la corriente de fuga en MOSFETs de doble compuerta con Al_2O_3 como dieléctrico [49]. M. Hong et, estudiaron dieléctricos con alta k para dispositivos electrónicos [50]. 17. P. D. Ye et al, depositaron óxidos sobre GaAs por ALD [51]. S. Oktyabrsky et al, estudiaron propiedades de interface de estructuras MOS crecidas por MBE [52]. J. Kwo y M. Hong, realizaron avances en electrónica de MOSFETs con elementos III-V [53]. H. Hasegawa y M. Akazawa, realizaron un control interfacial en semiconductores III-V para la nanoelectrónica [54]. Algunas propiedades del GaAs y Si a 300 K son:

Material	Band dgap (eV)	μ_n ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	μ_p ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Cte dieléctrica
Si	1.12	1400	470	11.7
GaAs	1.42	8000	340	12.8

1.2 Planteamiento del problema

Nuestro problema a resolver en éste trabajo surge debido a que en los últimos años ha habido un gran interés por poder obtener una interfaz de buena calidad entre un óxido con buenas características aislantes y semiconductores compuestos como el GaAs, sin que esto haya ocurrido hasta el momento.

El trabajo presenta un alto interés porque, como técnica de depósito se usa una técnica muy simple, práctica y además económica como es la de Rocío Pirofítico Ultrasónico.

Además, el interés de estudiar materiales aislantes sobre compuestos semiconductores como GaAs ha llamado la atención debido a las aplicaciones en donde se requiere emplear un consumo de potencia bajo, así como un incremento en la complejidad y en la frecuencia de operación de productos de comunicación inalámbrica. La fabricación de una interfase aislante-GaAs termodinámicamente estable con una baja densidad de estados de interfase ha sido uno de los retos importantes en compuestos semiconductores durante las últimas tres décadas [55]. El óxido de aluminio (Al_2O_3) es considerado como uno de los mejores candidatos para aplicaciones como dieléctricos compuerta ya que es un compuesto muy estable con un alto campo de rompimiento dieléctrico [56]. En particular, la interfase de óxido de aluminio sobre substratos de InP ha sido y sigue siendo estudiada, en donde se han obtenido valores para la densidad de estados de interfase del orden de 10^{11} $1/\text{eV}\cdot\text{cm}^2$, este valor obtenido por una técnica donde se necesitan altos vacíos [57] de aquí que el trabajo propuesto sea de mucho interés. Películas de Al_2O_3 fueron creadas sobre GaAs utilizando la técnica de rocío pirolítico.

1.3 Metodología

1.3.1 Depositar, empleando la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico (RPU) películas de óxido de aluminio sobre arseniuro de galio.

1.3.2 Obtener una interfase del sistema Al_2O_3 -GaAs con características eléctricas reproducibles con una baja densidad de estados de interfase para substratos tipo-p alto y bajo dopaje, dopados con zinc.

1.3.3. Realizar la caracterización eléctrica, óptica y estructural de las películas de óxido de aluminio.

1.3.4 Preparar películas de Al_2O_3 por la técnica de RPU.

1.3.5 Llevar a cabo una limpieza a las muestras de GaAs con $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, y además para los dopados tipo-p un enjuague en sulfuro de amonio.

1.3.6 Evaporar contactos metálicos a las muestras para formar las estructuras MOS.

1.3.7 Realizar la caracterización eléctrica de las estructuras MOS, mediante medidas de Corriente y Capacitancia contra Voltaje (I-V y C-V).

1.3.8 Realizar la caracterización por AFM de la morfología superficial de las películas de óxido de aluminio.

1.3.9 Realizar la caracterización por elipsometría a las películas de óxido de aluminio para medir el espesor e índice de refracción de las mismas.

1.3.10 Realizar la caracterización por UV-vis para la medida de la brecha óptica de las películas de óxido de aluminio.

El trabajo aquí expuesto contribuye directamente en la línea de investigación de Física y Química de materiales. Aún, cuando las propiedades del Al_2O_3 son importantes, y están muy relacionadas, nuestro interés está enfocado en las propiedades eléctricas que se estudian al formar una estructura MOS con contactos de aluminio y GaAs.

Como se menciona, además, de depositar, también parte del propósito fue producir y caracterizar para establecer las condiciones experimentales que conducen a películas de óxido de aluminio de buena calidad aislante, cuando se emplea la técnica mencionada.

En este trabajo los objetivos fueron cumplidos, ya que se obtuvieron películas con buena calidad, tanto en la parte estructural, óptica y eléctrica. Mostrando con esto que es posible obtener películas de calidad con sistemas muy prácticos y de bajo costo.

1.4 Formulación de la hipótesis

Por todo lo comentado anteriormente, buscamos algún óxido alternativo al dióxido de silicio, como una película aislante para aplicaciones en dispositivos semiconductores, y el óxido de aluminio tiene características interesantes, las cuales lo hacen ver como un candidato idóneo para nuestra finalidad y se mencionan a continuación:

1. El óxido de aluminio ofrece una barrera mejor contra iones alcalinos,
2. Tiene una alta resistencia a la radiación, y
3. Tiene una constante dieléctrica mayor.

Además, en este trabajo, la parte medular es la caracterización eléctrica, es decir, habiendo construido una estructura MOS (Metal-Óxido-Semiconductor) en donde el metal es el aluminio, el óxido es el óxido de aluminio y el semiconductor el GaAs, se mide la capacitancia y la corriente contra voltaje (C-V y I-V) con la finalidad de medir la densidad de estados de interfase y sus propiedades dieléctricas respectivamente.

1.5 Organización del trabajo

La meta principal del trabajo consiste en el depósito de películas delgadas de óxido de aluminio sobre GaAs, a partir de acetilacetonato de aluminio, así como, su posterior caracterización mediante: elipsometría, microscopía de fuerza atómica, espectroscopía de ultravioleta visible, y sus correspondientes medidas eléctricas de capacitancia y corriente contra voltaje. En el capítulo 2 se presenta una revisión de los fundamentos teóricos relacionados con la técnica de depósito de películas delgadas por el método de rocío pirolítico ultrasónico, así como los principios del microscopio de fuerza atómica, y de los métodos de caracterización óptica como la espectroscopía de ultravioleta visible y elipsometría, además, de la caracterización eléctrica. También, se comentan los principios teóricos relacionados con la técnica de análisis de composición química por espectroscopía por dispersión de energía (EDS).

En el capítulo 3 se describe el sistema de depósito de las películas delgadas de óxido de aluminio, los materiales precursores, y los sustratos utilizados, así como sus características y aspectos referentes a la limpieza de los mismos, se menciona la forma de operación del sistema de depósito, además de la forma de cómo se prepara la estructura MOS para sus medidas eléctricas, se menciona también la infraestructura usada para las diferentes caracterizaciones de las muestras depositadas.

En el capítulo 4 se presentan los resultados experimentales obtenidos tanto en la caracterización óptica, estructural y eléctrica.

En el capítulo 5 se discuten los resultados. Por último, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones a las que se llegaron después de haber realizado los análisis óptico, estructural y eléctrico de las películas del óxido de aluminio depositadas sobre arseniuro de galio. También se hacen algunos comentarios y sugerencias para continuar con el trabajo de análisis de las propiedades de estas películas, además, mencionamos que la parte de AFM y UV- vis nos la llevaron a cabo la parte técnica.

Finalmente, se presenta una publicación a que ha dado lugar este trabajo de investigación [Publicada en Surface Review and Letters, Vol. 9, Nos. 5 & 6 (2002) 1637-1640]. Además, de estar preparando otra para ser enviada a publicar, y sugerencias de trabajo a futuro, también se incluye un apéndice de las reacciones químicas que se encuentran en la literatura que conducen a la obtención del óxido de aluminio.

CAPITULO 2

2.1 Descripción de la técnica de depósito de películas de Al_2O_3

Con los nombres de proceso piroso, o método de rocío pirolítico, se denomina a la técnica que consiste en depositar películas delgadas sobre un sustrato caliente a partir de la pirólisis (la descomposición por efecto del calor) del aerosol de una solución química [57,58]. Distintos son los mecanismos a partir de los cuales se puede generar un aerosol de una solución. Las vibraciones ultrasónicas obtenidas por un material piezoeléctrico son aprovechadas con este fin. De esta manera, cuando se emplea un haz de ultrasonido en la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, se tiene el método de depósito de rocío pirolítico ultrasónico [59]. A consecuencia de la incidencia de un haz ultrasónico en la superficie del líquido se producen vibraciones de tensión superficial cuya longitud de onda viene dada por la siguiente ecuación:

$$\lambda = (2\pi T/\rho v^2)^{1/3} \quad (2.1)$$

donde T es la tensión superficial del líquido, ρ es la densidad y v es la frecuencia del haz ultrasónico [57,58,60]. Debido a las vibraciones engendradas en la superficie del líquido y debido también a efectos de cavitación, se genera el aerosol de la solución química. El diámetro de las gotas en el aerosol resulta ser proporcional a la longitud de onda de las vibraciones en la superficie del líquido. De este modo, el tamaño de las gotas en el aerosol, así como la cantidad de éste, depende de la naturaleza del líquido, de la frecuencia del haz ultrasónico, así como de la potencia empleada. Por ejemplo, el diámetro medio de las gotas en un aerosol de agua es de $4.5\mu\text{m}$ a una frecuencia de 800KHz .

Una vez generado el aerosol, éste es transportado hacia el sustrato caliente, ver figura 2.1a. Para este propósito se introduce en el recipiente que contiene la solución y el aerosol, un flujo de gas (aire es empleado comúnmente, debido a la fuente de oxígeno, para el depósito de películas de óxidos metálicos) con el objeto de arrastrar el aerosol a través de los conductos y dirigirlo hacia la superficie del sustrato caliente. En el horno de pirólisis se lleva a cabo la reacción pirolítica, la cual toma lugar gracias a que el sustrato se mantiene a cierta temperatura predeterminada. El sistema

de calentamiento del sustrato es un parámetro importante, ya que determina críticamente la homogeneidad de la temperatura de la superficie del sustrato. El papel principal del horno de pirólisis es el de calentar a los sustratos a la temperatura de depósito. Al entrar en contacto el aerosol con el sustrato caliente, la mayoría de los solventes son evaporados y los materiales resultantes son depositados sobre el sustrato, la cinética de la reacción depende de la naturaleza de los componentes de la solución y de la temperatura superficial del sustrato [57,58].

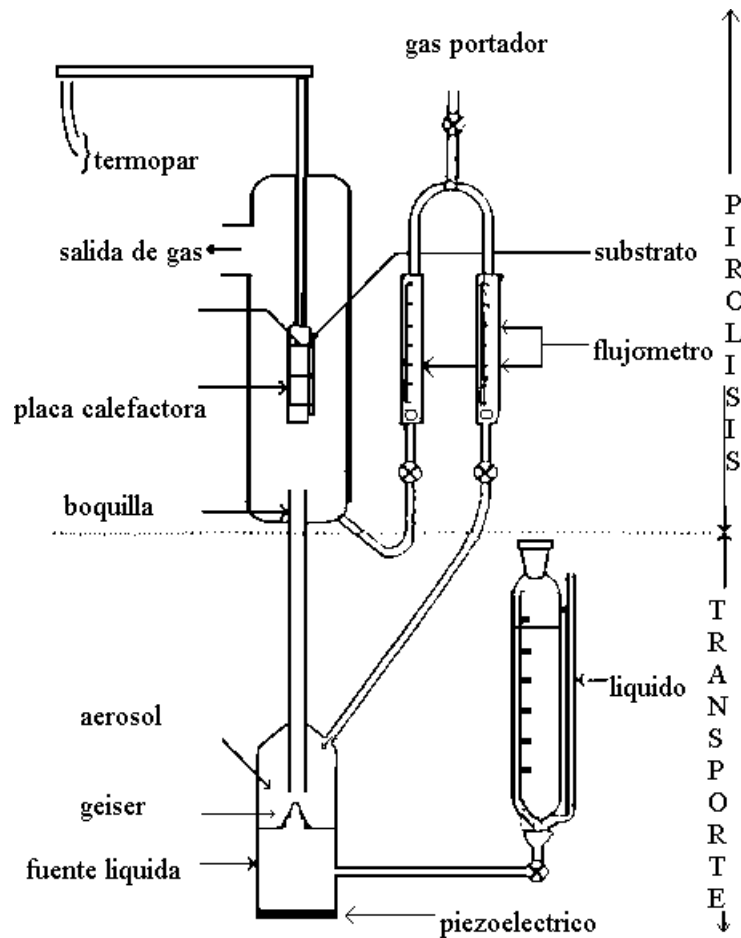


Figura 2.1a
Sistema empleado en el proceso pirosol

Viguié y Spitz [61], clasificaron los procesos de depósito por rocío pirolítico en relación con la temperatura de acuerdo al siguiente diagrama ilustrado en la figura 2.1b.

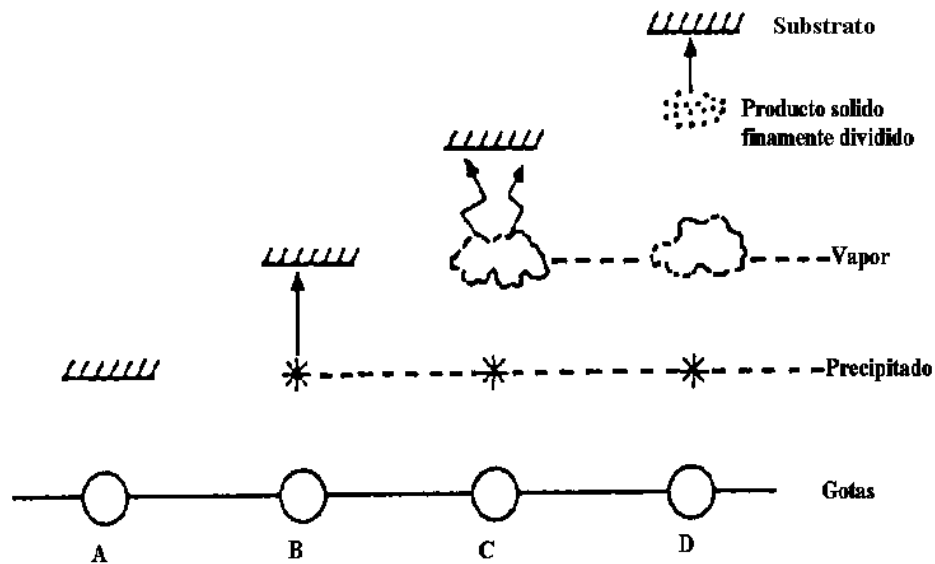


Figura 2.1b
Descomposición como función de la temperatura

En el **Esquema A**, a baja temperatura, las gotas del aerosol alcanzan el sustrato en estado líquido. El solvente en el cual el compuesto fuente se halla disuelto se evapora lentamente, dejando un precipitado finamente dividido sobre el sustrato.

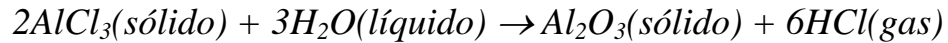
En el **Esquema B**, cuando las temperaturas son más altas, el solvente tiene tiempo de evaporarse antes de llegar al sustrato y el precipitado impacta con el sustrato en estado sólido, donde ocurre la reacción.

En el **Esquema C**, para una temperatura suficientemente alta y un compuesto fuente suficientemente volátil ocurre la evaporación del solvente a medida que la gota se aproxima al sustrato, el precipitado se funde y se evapora, el vapor alcanza al sustrato en donde se lleva a cabo una reacción

heterogénea. Este proceso es identificado como un proceso de depósito de vapores químicos, *CVD* (del inglés; Chemical Vapour Deposition).

Finalmente, en el **Esquema D**, a temperaturas excesivamente altas, la reacción química se lleva a cabo antes de que los vapores lleguen al sustrato. El producto de esta reacción química se deposita sobre el sustrato en forma de polvo fino.

La reacción química que tiene lugar en el depósito de las películas partiendo del precursor de aluminio $AlCl_3$ es:



Y, la entalpía de la reacción se calcula mediante la ecuación siguiente:

$$\Delta H_{reacción}^0 = \sum n \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum m \Delta H_f^0(\text{reactivos}), \text{ donde :}$$

$$\Delta H_f^0(Al_2O_3) = -1669 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^0(HCl) = -92.3 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^0(H_2O) = -285.8 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta H_f^0(Al) = 0 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^0(C) = 0 \text{ kJ/mol}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} \Delta H_{reacción}^0 &= [\Delta H_f^0(Al_2O_3) + 6\Delta H_f^0(HCl)] - [2\Delta H_f^0(Al)(C_3) + 3\Delta H_f^0(H_2O)] \\ &= -1669.8 \text{ kJ/mol} + 6(-92.3) \text{ kJ/mol} - [3(-285.8) \text{ kJ/mol}] = -1366.2 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

De aquí vemos que en el depósito de las películas se lleva a cabo una reacción exotérmica.

Dependiendo de las condiciones experimentales del depósito (temperatura, flujo de gas, geometría de las zonas de reacción, etc) el proceso pirosol corresponderá a uno u otro de los esquemas descritos, generalmente en el caso de películas de óxidos, las condiciones de depósito corresponden a un proceso *CVD*. En consecuencia, el proceso pirosol puede ser considerado generalmente como un proceso de depósito de vapores químicos a baja presión [57,58].

De esta manera, la tasa de depósito de una película y sus propiedades por el proceso pirosol dependen al menos de los siguientes parámetros experimentales: la temperatura del sustrato, la rapidez de flujo del aerosol y del gas de arrastre, la distancia entre la boquilla que transporta el aerosol y el sustrato, la concentración del compuesto fuente en la solución, así como del tipo de disolvente utilizado [58].

Como materiales fuente, los compuestos organometálicos son generalmente utilizados, ya que sus propiedades químicas y termodinámicas son muy apropiadas para este tipo de depósito. Dentro de estos se encuentran, los acetatos, los alcoxidos, así como la mayoría de los β -dicetonatos, dentro de estos, los acetilacetonatos [57]. El disolvente se elige en relación con el compuesto fuente, a modo de obtener una concentración apropiada, generalmente mayor a 2×10^{-2} mg/l [58] debido a que la concentración de las moléculas reaccionantes es uno de los factores importantes que influyen en la rapidez de una reacción, según lo expresa la ley de acción de masas “*la velocidad de una reacción, a una temperatura dada, es proporcional al producto de las concentraciones de las sustancias reaccionantes*” [62].

El crecimiento de películas delgadas mediante depósito de vapores químicos se ha convertido en uno de los métodos más importantes de formación de películas y constituye una de las piedras angulares para las tecnologías modernas, tal como la electrónica del estado sólido. Las razones de la importancia de la técnica *CVD* son su versatilidad para depositar una gran variedad de elementos y compuestos a temperaturas relativamente bajas, en la forma de capas tanto amorfas como cristalinas, contando con un alto grado de perfección y pureza. Otra de las ventajas de la técnica *CVD* sobre otros métodos de formación de películas es su facilidad relativa para depositar materiales con una variación amplia de composición. El depósito de vapores químicos puede ser definido como un método de síntesis de un material en el que los componentes de la fase vapor reaccionan para formar una película sólida sobre alguna superficie. La aparición de una reacción química es una característica esencial del método *CVD*. La reacción química de depósito es casi siempre una reacción heterogénea. La secuencia de eventos en los procesos heterogéneos es generalmente la siguiente:

1. Difusión de reaccionantes hacia la superficie
2. Adsorción de reaccionantes sobre la superficie
3. Eventos superficiales, tales como: reacciones químicas, movimiento superficial, etc
4. Desorción de productos de la superficie
5. Difusión de productos fuera de la superficie

De los pasos anteriores generalmente el más lento de ellos es el que determina la rapidez del depósito [22].

2.2 Caracterización eléctrica

Para materiales dieléctricos, cuyo propósito principal sea el aislamiento, la propiedad más importante es la integridad eléctrica. La región en la interfaz es importante, pero igual de importantes lo son: la carga fija en el óxido, el almacenamiento transitorio de carga, la corriente de fuga y estabilidad. Muchas de estas propiedades pueden ser evaluadas a partir de características simples I-V y C-V de estructuras MOS [63].

El control de las propiedades eléctricas del sistema MOS (Metal-Oxido-Semiconductor) ha sido uno de los factores principales que ha conducido a tener circuitos integrados basados en Si de alto funcionamiento y estabilidad. El capacitor MOS es usado para estudiar las propiedades eléctricas del sistema MOS. Esta estructura tiene las ventajas de simplicidad de fabricación y de análisis, así como de proporcionar una medida directa y un monitoreo del sistema MOS, tal como se le fabrica y usa en los circuitos integrados. Mucho trabajo se ha hecho en cuanto al sistema MOS que involucra al dióxido de silicio SiO_2 , como película delgada aislante que es crecida o bien es depositada sobre el substrato semiconductor de silicio.

Tres regiones del sistema MOS son importantes en la tecnología de circuitos integrados; el volumen (o bulto) del óxido, la interfaz Si- SiO_2 y el silicio mismo. Las cargas eléctricas en estas tres regiones juegan un papel importante en los circuitos integrados. En el óxido y en la interfaz estas cargas son no deseables, porque afectan de manera adversa el funcionamiento y la estabilidad. En el silicio, las cargas en forma de iones de impureza dopante son necesarias para una operación apropiada del silicio. En el óxido dos propiedades son de importancia, estas son: el nivel de contaminación de sodio iónico móvil y el campo de rompimiento dieléctrico del óxido. El sodio iónico móvil, la carga fija en el óxido y las trampas de interfaz afectan de manera adversa el funcionamiento y la estabilidad del dispositivo cuando se encuentran presentes en grandes cantidades. Por otro lado, el campo de rompimiento dieléctrico del óxido es necesario que sea alto, ya que así lo requieren las aplicaciones.

Los *valores óptimos* de estas cantidades alcanzados por la tecnología de los circuitos integrados para el sistema MOS con SiO_2 como óxido son:

1. Una densidad de iones móviles de sodio del orden de 10^{10} cm^{-2} ,
2. Un campo de rompimiento dieléctrico del orden de 6-10 MV/cm,
3. Una densidad de carga fija del orden de 10^{10} cm^{-2} ,
4. Un nivel de densidad de estados de interfaz a la mitad del gap del semiconductor en el intervalo de $10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Estos valores son adecuados para la mayoría de los circuitos integrados de alto funcionamiento.

Empleando al capacitor MOS se pueden obtener muchas propiedades del aislante, así como del semiconductor, algunas de ellas son las siguientes:

- a. El doblamiento de las bandas en la superficie y el ancho de la capa de agotamiento en el semiconductor como función del voltaje en la compuerta.
- b. La densidad de trampas de interfaz como función de la energía en la brecha prohibida del silicio.
- c. El espesor del óxido.
- d. El campo de rompimiento del óxido.
- e. Configuraciones de carga en el óxido, tales como carga fija y la carga en la interfaz.
- f. Arrastre iónico y efectos de polarización en el aislante.
- g. La constante dieléctrica del silicio.
- h. La constante dieléctrica del óxido, etc.

El capacitor MOS ha sido también usado para determinar formas de controlar la carga fija en el óxido y los niveles de densidad de trampas de interfaz, efectos de la luz sobre las trampas de interfaz, cargas de superficie y en estudiar los efectos de radiación ionizante sobre el aislante. El objetivo de estudiar el sistema MOS es para mejorar el funcionamiento y estabilidad de dispositivos tales como el transistor de efecto de campo (MOSFET), usado en los circuitos integrados [64].

2.2.1 La estructura MOS ideal

La estructura MOS ideal se muestra en la figura 2.2a [65], en donde d es el espesor del aislante y V es el voltaje aplicado sobre el contacto metálico.

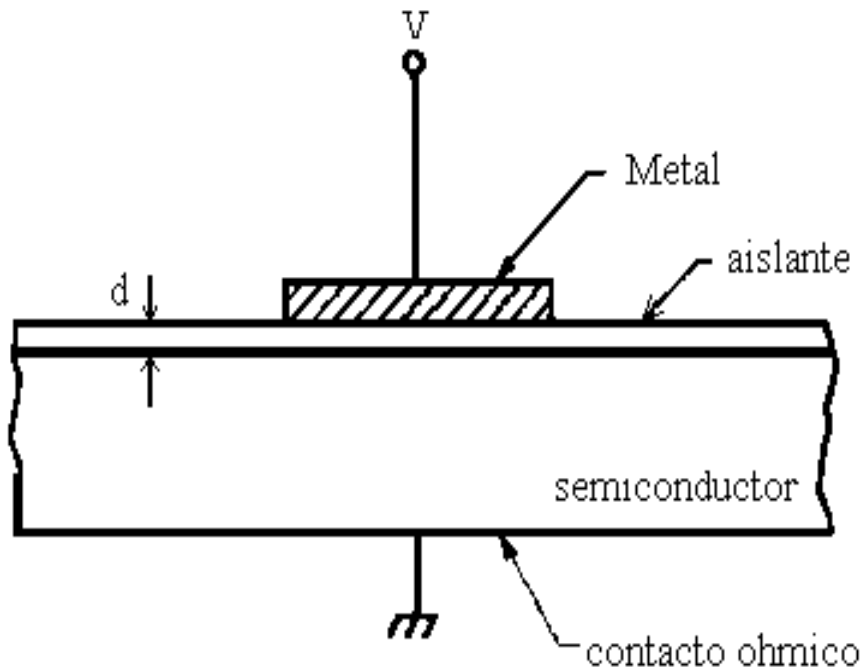


Figura 2.2a
Estructura MOS (Metal-Oxido-Semiconductor)

La convención es que el voltaje V es positivo cuando el metal está positivamente polarizado con respecto al contacto óhmico.

El diagrama de bandas de energía de la estructura ideal MOS para $V = 0$ se muestra en la figura 2.2b. Donde la figura de la izquierda es para un semiconductor tipo-n y la de la derecha es para un tipo-p, respectivamente.

La estructura MOS ideal se define como:

1. A un voltaje cero aplicado, la diferencia de energía entre la función trabajo del metal ϕ_m y la función trabajo del semiconductor ϕ_s es cero, o la diferencia función-trabajo ϕ_{ms} es cero:

$$\phi_{ms} = \phi_m - (\chi + E_g/2q - \psi_B) = 0, \text{ para tipo-n}$$

$$\phi_{ms} = \phi_m - (\chi + E_g/2q + \psi_B) = 0, \text{ para tipo-p}$$

donde χ es la afinidad electrónica del semiconductor, χ_i la afinidad electrónica del aislante, E_g el bandgap, ϕ_B la barrera de potencial entre el

metal y el aislante, y ψ_B la diferencia de potencial entre el nivel de Fermi E_F y el nivel intrínseco de Fermi E_i . En otras palabras, la banda es plana cuando no existe voltaje aplicado.

2. Las únicas cargas que pueden existir en la estructura bajo cualquier condición de polarización son las del semiconductor y las que se encuentran en la superficie metálica adyacente al óxido, en igual magnitud, pero de signo opuesto.
3. No existe transporte de carga a través del aislante bajo condiciones de polarización en dc, es decir, la resistividad del aislante se considera como infinita.

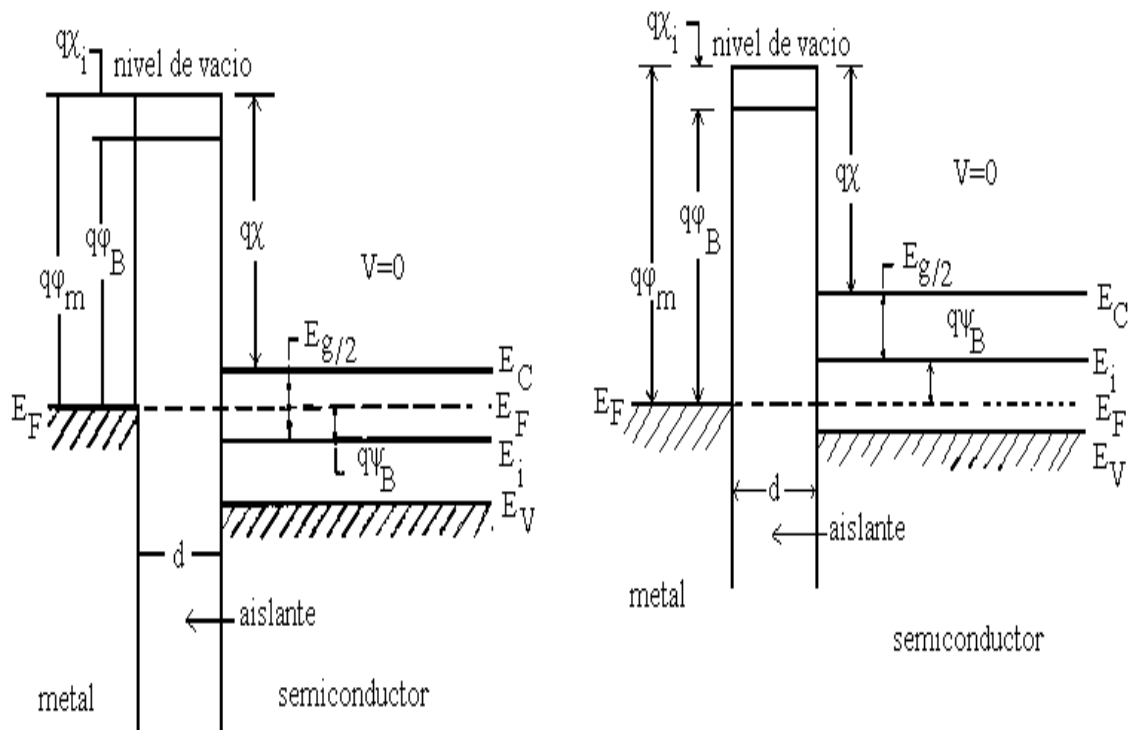


Figura 2.2b

Diagramas de bandas de energía para estructuras MOS ideales a $V = 0$. La curva de la izquierda corresponde a un semiconductor de tipo-n y la derecha a uno de tipo-p

Cuando la estructura MOS ideal se polariza con voltajes positivos o negativos, existen básicamente tres casos que se pueden apreciar en la superficie del semiconductor, Fig. 2.2c.

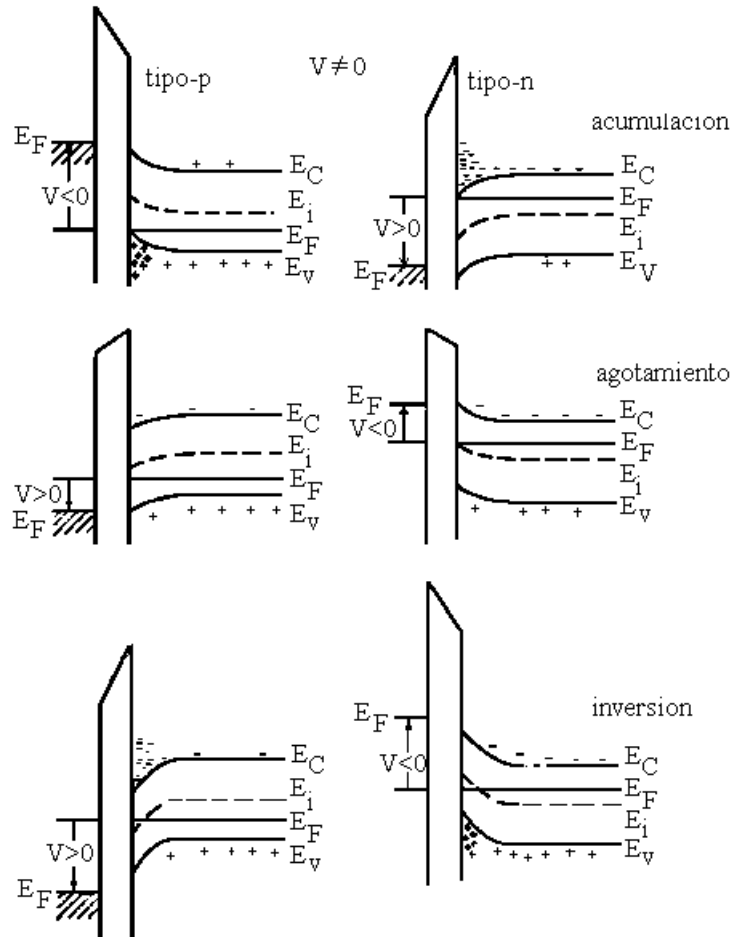


Figura 2.2c

Diagramas de bandas de energía para estructuras ideales MOS cuando $V \neq 0$, para los casos de acumulación, agotamiento e inversión

Consideremos que se cuenta con un semiconductor de tipo-n. Cuando un voltaje positivo ($V > 0$) se aplica al contacto metálico, el tope de la banda de conducción se dobla hacia abajo y se encuentra más cercano al nivel de Fermi. Para la estructura ideal MOS no existe flujo de corriente a través de la estructura, de modo que el nivel de Fermi permanece constante en el semiconductor. Este doblamiento de bandas ocasiona una **acumulación** de portadores mayoritarios (electrones) cerca de la superficie del semiconductor, este es el caso de acumulación. Cuando un pequeño voltaje negativo ($V < 0$) es aplicado, las bandas se doblan hacia arriba y los portadores mayoritarios son agotados, éste es el caso de **agotamiento**. Cuando un mayor voltaje negativo es aplicado, las bandas se doblan todavía más hacia arriba, de modo que el nivel intrínseco E_i en la superficie cruza el nivel de Fermi. En este punto, el número de huecos (portadores minoritarios) en la superficie es mayor que el número de electrones, la superficie es así invertida, este es el caso de **inversión**. Las regiones de polarización en un semiconductor tipo-p están invertidas en polaridad relativo a las regiones de voltaje en un dispositivo tipo-n, por ejemplo, la acumulación en un dispositivo tipo-p ocurre cuando $V < 0$.

Las curvas características de capacitancia contra voltaje se muestran en la figura 2.2d.

2.2.2 Región de carga espacial superficial

En esta parte se derivan las relaciones entre el potencial superficial, la carga espacial y el campo eléctrico, las cuales son usadas para derivar las características capacitancia-voltaje de la estructura MOS.

La figura 2.2d muestra un diagrama de bandas detallado de la superficie de un semiconductor tipo-n.

El potencial ψ se define como cero en el bulbo del semiconductor y se mide con respecto al nivel intrínseco de Fermi E_i . En la superficie del semiconductor $\psi = \psi_s$, ψ_s se denomina el potencial superficial. La concentración de electrones y huecos viene dada por las siguientes relaciones:

$$n_n = n_{n0} \exp(\beta\psi)$$

$$p_n = p_{n0} \exp(-\beta\psi)$$

ψ es positivo cuando las bandas se doblan hacia abajo, n_{n0} y p_{n0} son las densidades en equilibrio de electrones y huecos en el bulto del semiconductor tipo-n respectivamente y $\beta \equiv q/kT$. En la superficie las densidades son $n_n = n_{n0} \exp(\beta\psi)$ y $p_n = p_{n0} \exp(-\beta\psi)$.

Para un semiconductor tipo-n se pueden distinguir las siguientes regiones:

$\psi_s > 0$ acumulación de electrones (bandas dobladas hacia abajo)

$\psi_s = 0$ condición de banda plana

$\psi_B < \psi_s < 0$ condición de agotamiento

$\psi_s = \psi_B$ mitad del gap con $n_s = p_s = n_i$ (concentración intrínseca)

$\psi_s < \psi_B < 0$ inversión (apilamiento de hoyos, bandas dobladas hacia arriba)

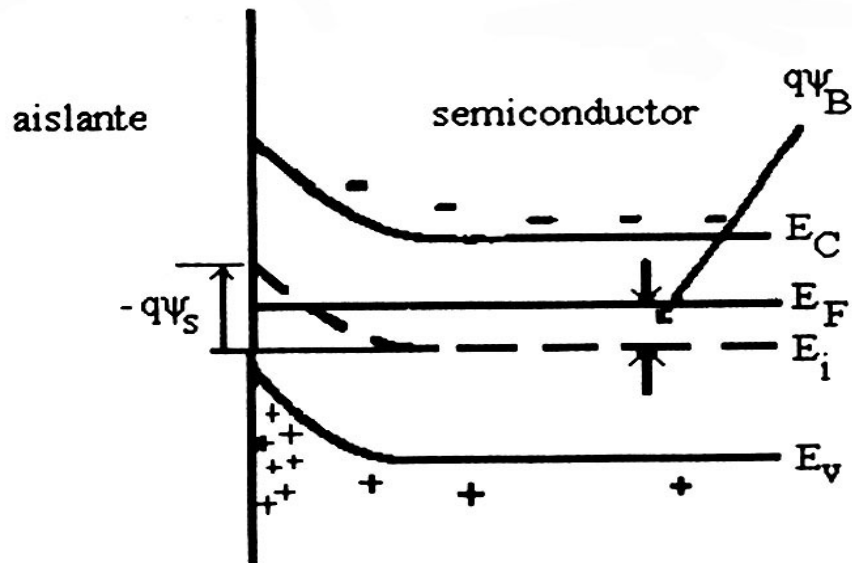


Figura 2.2d

Diagrama de bandas de energía en la superficie de un semiconductor tipo-n. El potencial ψ , definido como cero en el bulto, es medido con respecto al nivel intrínseco de Fermi E_i .

El potencial ψ como función de la distancia se puede obtener usando la ecuación unidimensional de Poisson:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s}$$

ϵ_s es la permitividad del semiconductor y $\rho(x)$ es la densidad total de carga espacial dada por: $\rho(x) = q(N_D^+ - N_A^- + p_n - n_n)$, donde N_D^+ y N_A^- son las densidades de donadores y aceptores ionizados respectivamente. Ahora, en el bulto del semiconductor, lejos de la superficie, debe de existir neutralidad de carga, por lo tanto, $\rho(x) = 0$ y $\psi = 0$; y se tiene:

$$N_D^+ - N_A^- = n_{n0} - p_{n0}$$

Por lo que

$$\rho(x) = q(n_{n0} - p_{n0} + p_n - n_n)$$

En general, para cualquier valor de ψ se tiene que $p_n - n_n = p_{n0} \exp(-\beta\psi) - n_{n0} \exp(\beta\psi)$. La ecuación de Poisson a ser resuelta es entonces:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_s} [n_{n0}(1 - e^{\beta\psi}) - p_{n0}(1 - e^{-\beta\psi})]$$

usando ahora la identidad, $\frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = 2 \frac{d\psi}{dx} \frac{d^2\psi}{dx^2}$, e integrando desde el bulto del semiconductor, donde $\psi = 0$, $\frac{d\psi}{dx} = 0$, hasta la superficie, donde $\psi = \psi'$,

$\frac{d\psi}{dx} = \frac{d\psi'}{dx}$, se tiene:

$$\int_0^{\psi'} \frac{d\psi'}{dx} d \left(\frac{d\psi'}{dx} \right)^2 = -2 \frac{q}{\epsilon_s} \int_0^{\psi'} [n_{n0}(1 - e^{\beta\psi}) - p_{n0}(1 - e^{-\beta\psi})] d\psi'$$

Esta última relaciona al campo eléctrico $\left(E = -\frac{d\psi'}{dx} \right)$ y el potencial ψ , la cual resulta ser:

$$E^2 = \left(\frac{2kT}{q} \right)^2 \frac{qn_{n0}\beta}{2\varepsilon_s} \left[(e^{\beta\psi'} - \beta\psi' - 1) + \frac{P_{n0}}{n_{n0}} (e^{-\beta\psi'} + \beta\psi' - 1) \right],$$

Y, usando las siguientes abreviaciones:

$$F\left(\beta\psi', \frac{P_{n0}}{n_{n0}}\right) = \left[(e^{\beta\psi'} - \beta\psi' - 1) + \frac{P_{n0}}{n_{n0}} (e^{-\beta\psi'} + \beta\psi' - 1) \right]^{\frac{1}{2}} \geq 0 \text{ y } L_D \equiv \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{qn_{n0}\beta}},$$

el campo eléctrico se convierte en:

$$E = -\frac{d\psi}{dx} = \pm \frac{\sqrt{2kT}}{qL_D} F\left(\beta\psi', \frac{P_{n0}}{n_{n0}}\right)$$

con signo superior para $\psi > 0$ y signo inferior para $\psi < 0$. Para determinar el campo eléctrico en la superficie, se hace $\psi' = \psi_s$, $E_s = \pm \frac{\sqrt{2kT}}{qL_D} F\left(\beta\psi_s, \frac{P_{n0}}{n_{n0}}\right)$.

Similarmente, por ley de Gauss, la densidad de carga por unidad de área necesaria para producir este campo es:

$$Q_s = -\varepsilon_s E_s = -\left\{ \pm \frac{\sqrt{2kT}\varepsilon_s}{qL_D} F\left(\beta\psi_s, \frac{P_{n0}}{n_{n0}}\right) \right\}$$

La variación de la densidad del espacio de carga se puede obtener a partir de Q_s como función del potencial superficial ψ_s .

Cuando $\psi_s > 0$ el término que domina es el primero ($e^{\beta\psi_s}$) en E^2 , y por tanto Q_s es negativa, este caso corresponde a acumulación. El caso $\psi_s = 0$ da lugar a que $Q_s = 0$, se tiene en este caso el caso de banda plana. El caso en el que $\psi_B < \psi_s < 0$, se tiene que el término dominante es el segundo ($-\beta\psi_s$), en este caso la carga va ser positiva y este es el caso de agotamiento.

Finalmente, para el caso $\psi_s < \psi_B < 0$, el término que domina es el cuarto ($e^{-\beta\psi_s}$) y la carga es también positiva, este es el caso de inversión. Estas diferentes situaciones muestran que Q_s varía en forma no lineal con ψ_s .

La capacitancia diferencial del semiconductor en la capa de agotamiento está dada por:

$$C_D = \frac{\partial Q_s}{\partial \psi_s} = \frac{\epsilon_s}{L_D \sqrt{2}} \frac{\left\{ (e^{\beta \psi_s} - 1) + \frac{p_{n0}}{n_{n0}} (1 - e^{-\beta \psi_s}) \right\}}{F\left(\beta \psi_s, \frac{p_{n0}}{n_{n0}}\right)} \frac{F}{\text{cm}^2}$$

En condición de banda plana, es decir, $\psi_s = 0$, C_D puede ser obtenida expandiendo los términos exponenciales en series y se obtiene:

$$C_D(\text{banda - plana}) = \frac{\epsilon_s}{L_D} \frac{F}{\text{cm}^2}$$

Un parámetro fundamental en la descripción de la estructura MOS ideal es la anchura de la región de carga espacial en la situación de agotamiento. En la aproximación de agotamiento, la carga es reemplazada por una distribución abruptamente terminada a una distancia $x = W$ en el semiconductor. Para un semiconductor de tipo-n la densidad de carga se escribe como, $\rho \approx qN_D^+$, la ecuación de Poisson es entonces: $\frac{dE}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon_s} \cong \frac{qN_D^+}{\epsilon_s}$, ($0 \leq x \leq W$). Integrando y usando la condición de frontera de que $E = 0$, $x = W$ se llega a la siguiente ecuación: $E = -\frac{d\psi}{dx} = \frac{qN_D}{\epsilon_s}(x - W)$. Integrando nuevamente con la condición de que $\psi = 0$, y en $x = W$, se tiene que: $\psi = -\frac{qN_D}{2\epsilon_s}(x - W)^2$, $0 \leq x \leq W$, también en

$$x = 0, \psi = \psi_s, \text{ por tanto } \psi_s = -\frac{qN_D}{2\epsilon_s}W^2 \Rightarrow W = \left(\frac{2\epsilon_s\psi_s}{-qN_D} \right)^{\frac{1}{2}}, \psi_s < 0, \quad (2.134)$$

La ecuación 2.134 muestra que la anchura de la capa de agotamiento aumenta con el voltaje aplicado, hasta que la superficie del silicio se vuelve fuertemente invertida. Luego, al incrementar más el voltaje, la capa de agotamiento permanece prácticamente constante, debido a que la capa de inversión escuda al silicio de más penetración del campo eléctrico aplicado. En esta situación casi todas las líneas del campo eléctrico terminan sobre la carga superficial de la capa de inversión en lugar de terminar sobre las impurezas ionizadas. La anchura máxima de la capa de agotamiento se obtiene tomando ψ_s en la situación de inversión fuerte, $\psi_s = 2\psi_B$.

Ahora se puede ya explicar el comportamiento eléctrico de la estructura MOS ideal. Se ha visto que tanto la densidad de carga Q_s y la anchura W de la región de carga espacial en el semiconductor dependen del potencial ψ_s a través de dicha región. La dependencia del doblamiento total ψ_s de las bandas en función del voltaje aplicado se determina a continuación:

En el capacitor ideal MOS, en ausencia de cualquier diferencia en la función de trabajo, $V = V_i + \psi_s$, donde V_i es la caída de potencial a través del aislante, $V_i = E_i d = \frac{|Q_s| d}{\epsilon_i} = \frac{|Q_s|}{C_i}$, $\therefore V = \frac{|Q_s|}{C_i} + \psi_s$. Esta expresión junto con la ecuación para Q_s describe el doblamiento total de las bandas ψ_s del silicio en función del voltaje V aplicado en la compuerta de la estructura MOS.

Dividiendo esta expresión entre la carga total Q_s se obtiene la capacitancia estática total por unidad de área de la estructura MOS definida como:

$$C_0 = \frac{|Q_s|}{V} \therefore \frac{1}{C_0} = \frac{1}{C_i} + \frac{\psi_s}{|Q_s|} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_s(\psi_s)}$$

resulta ser la combinación en serie de la capacitancia del óxido C_i y la capacitancia estática $C_s = \frac{|Q_s|}{\psi_s}$, de la región de carga espacial del semiconductor. La figura 2.2e muestra esquemáticamente las capacitancias en serie del aislante y de la región de carga espacial del semiconductor, involucradas en la estructura.

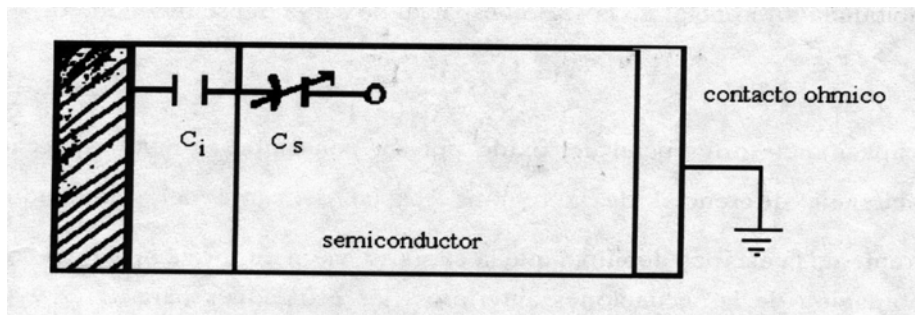


Figura 2.2e
Capacitancia en serie del aislante y de la región de carga espacial en el semiconductor

En la práctica las medidas de capacitancia se obtienen superponiendo una pequeña componente alterna, $\delta V = A \exp(i\omega t)$ al voltaje dc aplicado en la compuerta, que es el que define la región de acumulación, agotamiento e inversión. Ver figura 2.2f

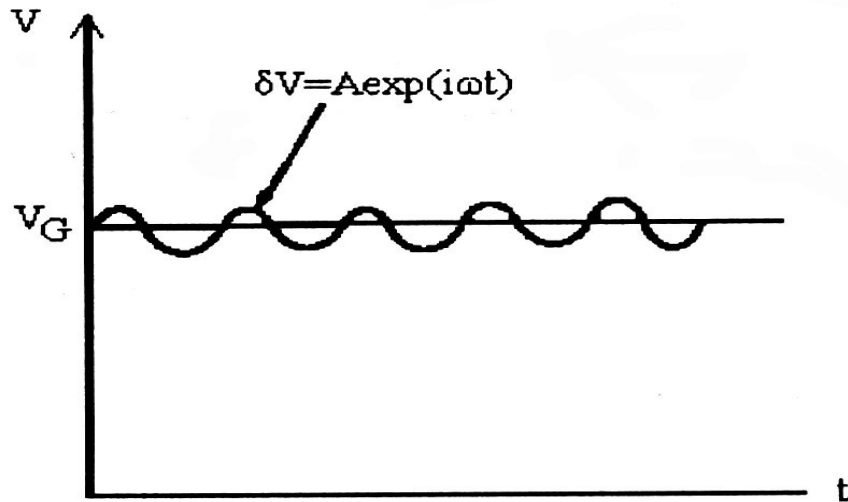


Figura 2.2f

Voltaje AC de amplitud pequeña superpuesto sobre el voltaje DC aplicado a la compuerta de un capacitor MOS para medir su capacitancia como función del voltaje DC.

La señal alterna o voltaje AC está determinada por el medidor de capacitancia utilizado y su amplitud es en el rango de pequeña señal. Debido pues a cuestiones prácticas, la capacitancia diferencial total de la estructura MOS definida como $C = \frac{dQ_s}{dV}$ es más importante que la capacitancia estática.

Así, la capacitancia diferencial total de la estructura MOS se expresa también como la combinación en serie de la capacitancia diferencial de la capa aislante, más la capacitancia diferencial de la región espacial de carga del semiconductor, es decir:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_s(\psi_s)}$$

La capacitancia diferencial del óxido por ser constante, es igual a su capacitancia estática. La capacitancia diferencial de la región espacial de

carga del semiconductor $C_s(\psi_s) = \frac{dQ_s}{d\psi_s}$, es diferente de la estática debido a que la carga Q_s varía en forma no-lineal con ψ_s . De este modo, la combinación de las ecuaciones anteriores (las ecuaciones para C , Q_s y V) permiten hacer una descripción completa de las características capacitancia-voltaje de la estructura MOS ideal, las cuales se describen a continuación:

En alta frecuencia, la capacitancia es dominada fundamentalmente por los portadores mayoritarios cerca del borde de la capa de agotamiento. En esta región, el tiempo de respuesta de los portadores mayoritarios es de aproximadamente 10^{-12} segundos. En términos prácticos, se puede decir que los portadores mayoritarios responden de manera casi instantánea. Entonces, cuando se aplica una señal de alta frecuencia (1 MHz), $\tau = 1/\omega = 10^{-6}$ segundos, se tiene que el tiempo de respuesta de los portadores mayoritarios es mucho más rápido que el período de la señal aplicada.

Si la frecuencia es baja, esta condición se sigue cumpliendo. Considerando a un semiconductor de tipo-n y al aplicarle un voltaje positivo en la compuerta, se incrementa la carga positiva en el metal, de manera inmediata van a responder los electrones (portadores mayoritarios) en el semiconductor y se acumulan en la interfaz con el óxido. Por tanto, la capacitancia en alta y baja frecuencia, en la región de acumulación coinciden. En esta condición, la capacitancia diferencial del semiconductor es muy alta de tal modo que $\frac{1}{C} \cong \frac{1}{C_i}$, como resultado la capacitancia total es

cercana a la capacitancia del aislante, es decir, que $C \equiv C_i$. Durante agotamiento, el voltaje positivo aplicado a la compuerta se reduce y eventualmente se vuelve negativo. En esta situación, los portadores mayoritarios, al tener tiempos de respuesta casi instantáneos se alejan de la interfaz con el óxido. Si un pequeño voltaje negativo se aplica al metal, una carga positiva se va inducir en el semiconductor. Esto en principio será debido a los electrones que son empujados de la vecindad de la interfaz, dejando una región de agotamiento que va a consistir de iones donadores no-compensados, cuya carga viene dada por $Q_s = qN_D W$, en donde W es el ancho de la región de agotamiento. De este modo, la región de agotamiento actúa como un dieléctrico en serie con la capa de óxido aislante, de modo que la capacitancia total se reduce. Se puede mostrar, tomando en cuenta la aproximación de agotamiento, que la capacitancia disminuye con la raíz cuadrada del voltaje en la compuerta [3]. En inversión es ahora la respuesta de los portadores minoritarios la que gobierna las características capacitancia-voltaje.

La capacitancia en inversión dependerá de la rapidez con que se abastece o se extraen portadores minoritarios hacia o desde la capa de inversión. A bajas frecuencias la generación de huecos y electrones en la región de carga espacial es más rápida que el período de la señal aplicada, de modo que los portadores minoritarios son arrastrados hacia la interfaz y aparecen en la capa de inversión, mientras que los portadores mayoritarios son empujados fuera de la región de agotamiento. De este modo, a bajas frecuencias la capa de inversión actúa nuevamente como un metal y así la capacitancia será nuevamente la capacitancia del óxido. Si la frecuencia es alta, los portadores minoritarios son ignorados por el voltaje alterno AC y se tiene nuevamente la combinación en serie de la capacitancia del óxido y la capacitancia de la región de carga espacial del semiconductor. La figura 2.2g muestra las curvas típicas de C-V de una estructura MOS.

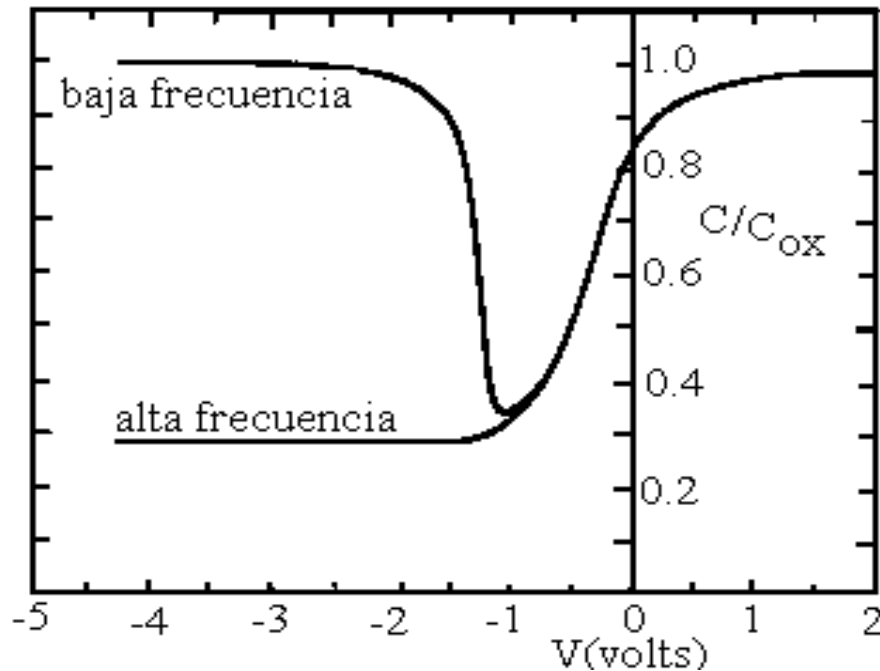


Figura 2.2g

Curvas capacitancia-voltaje de una estructura MOS en alta y en baja frecuencia, normalizada a la capacitancia del óxido

Las características ideales del sistema MOS, descritas anteriormente, se van a ver modificadas por la presencia de trampas de interfaz, así como debido a la presencia de cargas en el óxido, Figura 2.2h.

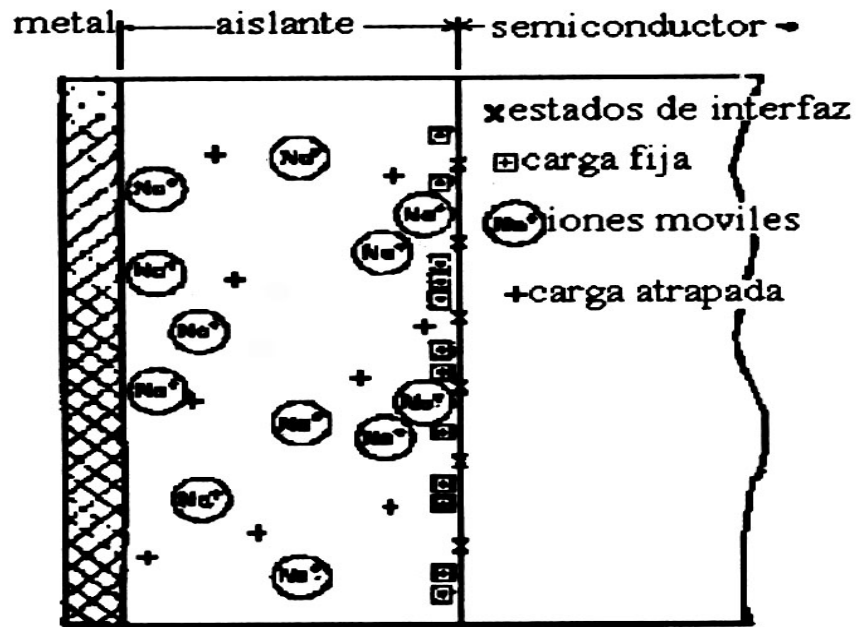


Figura 2.2h

Terminología para las cargas asociadas con Si oxidado térmicamente

2.2.3 Estados de interfaz y carga atrapada en la interfaz

Tanto metales como aislantes y semiconductores tienen estados de superficie que localizan portadores en un lugar dado de la superficie. La ocupación de estos estados de superficie produce una zona de carga en la superficie y establece un potencial diferente de aquel que existe en el volumen.

Se llaman estados de superficie intrínsecos los originados por la terminación de una red perfecta, es decir, por el rompimiento abrupto de la periodicidad de la estructura cristalina.

Los estados de superficie son estados localizados y se comportan como trampas ubicadas en la superficie, introduciendo así estados de energía en la banda prohibida cerca de la superficie.

Estos estados de energía han sido llamados tradicionalmente “estados de superficie, estados de interfaz o estados rápidos”, esto último debido a que pueden intercambiar carga (Q_{it}) rápidamente con la banda de conducción o de valencia a temperatura ambiente [66].

Las mediciones sobre superficies limpias en un sistema de ultra alto vacío confirman que Q_{it} es muy alto, del orden de la densidad de átomos

superficiales, $\approx 10^{15}$ átomos/cm². Para el SiO₂ crecido térmicamente sobre Si, la carga atrapada en la interfaz puede ser neutralizada con un tratamiento a baja temperatura con la adición de hidrógeno. El valor de Q_{it} puede ser tan bajo como 10^{10} cm⁻², lo cual equivale a alrededor de una carga atrapada en la interfaz por cada 10^5 átomos superficiales. Una trampa de interfaz se considera donadora si se convierte en neutral o positiva mediante la donación de un electrón, se considera aceptora si se convierte en neutral o negativa mediante la aceptación de un electrón. A consecuencia de la aplicación de un voltaje, los niveles de trampa de interfaz se mueven hacia arriba o hacia abajo con las bandas de conducción y de valencia, mientras que el nivel de Fermi permanece fijo. Un cambio de carga en las trampas ocurre cuando los niveles de trampas cruzan el nivel de Fermi. Este cambio de carga contribuye a la capacitancia de la estructura MOS y altera la curva ideal. Como resultado de los estados o trampas de interfaz aparece una capacitancia adicional C_{it} que no se encuentra presente en el modelo ideal de un capacitor MOS. La densidad de estados de interfaz, D_{it} (cm⁻² eV⁻¹), depende de la orientación cristalina en la superficie y que es mínima para la superficie de silicio (100) y es máxima para la (111). Las secciones transversales de captura que han sido medidos establecen valores cercanos a 5×10^{-15} cm² en las regiones de inversión y agotamiento. La relación entre la capacitancia C_{it} de los estados de interfaz y D_{it} es:

$$C_{it} \cong qD_{it}$$

Existen diferentes métodos para determinar la densidad de estados de interfaz y pueden clasificarse de acuerdo al intervalo de frecuencias en que se realizan las mediciones. El método de alta y baja frecuencia elimina la necesidad de calcular teóricamente la capacitancia y de conocer el perfil de dopado del dispositivo, ya que extrae la información acerca de los estados de interfaz exclusivamente a partir de curvas experimentales. A continuación se va a describir la manera como se calcula la densidad de estados con el método de alta y baja frecuencia. Figura 2.2i.

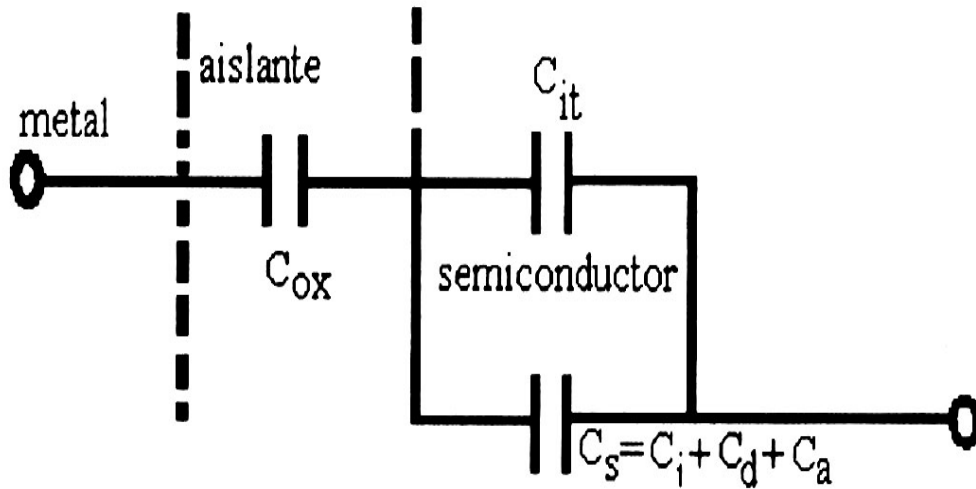


Figura 2.2i
Capacitancia en una estructura MOS con cargas de interfaz

Aplicando la ley de Gauss se tiene:

$$(V_G - \psi_s)C_{ox} = -Q_{it}(\psi_s) - Q_s(\psi_s)$$

C_{ox} , V_G , ψ_s , Q_{it} y Q_s son la capacitancia del óxido por unidad de área, el voltaje aplicado a la compuerta, el doblamiento de las bandas, la carga por unidad de área atrapada en la interfaz y la carga por unidad de área en la superficie del silicio respectivamente. Usando el hecho de que $V = V_G - \psi_s$, para un cambio infinitesimal en el voltaje de polarización dV_G , el correspondiente cambio en el doblamiento de las bandas $d\psi_s$ estará dado por:

$$C_{ox}dV_G = [C_{ox} + C_{it}(\psi_s) + C_s(\psi_s)]d\psi_s$$

donde $C_{it}(\psi_s) \equiv -\frac{\partial Q_{it}}{\partial \psi_s}$, $C_s(\psi_s) \equiv -\frac{\partial Q_s}{\partial \psi_s}$ son la capacitancia por unidad de área de las trampas de interfaz y la capacitancia por unidad de área de la superficie del silicio respectivamente. La capacitancia en baja frecuencia de

la estructura MOS está definida por $C_Q \equiv \frac{dQ_T}{dV_G}$, donde Q_T es la carga total por unidad de área, $Q_T = - (Q_s + Q_{it})$. Se tiene que:

$$C_Q = \frac{dQ_T}{d\psi_s} \frac{d\psi_s}{dV_G} = (C_s + C_{it}) \frac{C_{ox}}{C_{ox} + C_s + C_{it}}$$

En el capacitor MOS sin trampas en la interfaz, la neutralidad de carga en el sistema requiere que el cambio en la carga de compuerta sea balanceado por un cambio en la carga de superficie δQ_s , es decir, $\delta Q_G + \delta Q_s = 0$. Por lo tanto, habrá un doblamiento de bandas hasta alcanzar este balance. Sin embargo, en el capacitor MOS con trampas de interfaz, habrá un cambio en la densidad de carga δQ_{it} para cualquier doblamiento de las bandas de energía. Por lo tanto, el balance de la carga debe de satisfacer la condición $\delta Q_G + \delta Q_{it} + \delta Q_s = 0$. Debido a que el capacitor MOS con trampas de interfaz incluye el cambio adicional en la densidad de carga δQ_{it} , el cambio requerido en δQ_s es menor. Por lo tanto, en el capacitor MOS con trampas de interfaz, el doblamiento de las bandas de energía es menor que en aquél que no las tiene. Para llevar al capacitor MOS desde acumulación hasta inversión, se requiere un mayor intervalo de variación en la carga de la compuerta, para el caso con trampas de interfaz, debido a que la carga y la polarización de la compuerta están relacionadas por $dQ_G = C\delta V_G$. También se requerirá un barrido mayor en la polarización, por lo que la curva C-V sufrirá un estiramiento a lo largo del eje del voltaje, debido a las trampas de interfaz. La capacitancia C_Q se puede obtener experimentalmente sólo si el cambio en la carga dQ_T se mide en respuesta a un cambio muy lento en el voltaje de polarización. Sin embargo, si una variación de pequeña señal $dQ_T(\omega)$ ocurre en respuesta a una componente de pequeña señal en el voltaje de polarización $dV_G(\omega)$, entonces las trampas no tendrán tiempo de responder completamente. Sólo aquellas trampas de interfaz que puedan capturar electrones dentro del período de voltaje de CA responderán. Consecuentemente C_{it} se convierte en $C_{it}(\omega)$ y para $\omega \rightarrow \infty$, $C_{it}(\omega) \rightarrow 0$. Así pues, el único efecto de las trampas de interfaz en alta frecuencia es el estiramiento de las curvas C-V.

En resumen, el capacitor MOS se comporta diferente dependiendo de la frecuencia de operación. De lo anterior, se puede expresar la capacitancia equivalente del dispositivo MOS de la siguiente forma:

$$\frac{1}{C_Q} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{it} + C_s}, \quad \frac{1}{C_H} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_s}$$

C_Q y C_H son las capacitancias en baja y alta frecuencia respectivamente. Mediante la combinación de ambas ecuaciones se obtiene que:

$$C_{it} = \frac{C_Q}{1 - \frac{C_Q}{C_{ox}}} - \frac{C_H}{1 - \frac{C_H}{C_{ox}}}$$

donde se obtiene:

$$D_{it} = \frac{1}{q} \left\{ \frac{C_Q}{1 - \frac{C_Q}{C_{ox}}} - \frac{C_H}{1 - \frac{C_H}{C_{ox}}} \right\}$$

lo cual dice que la densidad de estados de interfaz está dada por uno en q veces la dispersión entre la capacitancia en baja frecuencia C_Q y la capacitancia en alta frecuencia C_H . Este resultado es válido en el rango de energía comprendido entre acumulación y los inicios de inversión [66].

Una manera alternativa de cuantificar la densidad de estados de interfaz en una estructura tipo MOS, es a través de la histéresis que se observa en las curvas C-V. La histéresis en las curvas C-V es una consecuencia de que el tiempo de emisión de portadores desde las trampas cambia con el doblamiento de las bandas. Suponiendo un semiconductor de tipo-n y considerando la emisión de electrones desde las trampas en la interfaz hacia la banda de conducción del semiconductor, el tiempo de emisión está dado por, $\tau_e = (\sigma_n v M_c)^{-1} \exp \frac{E_T}{kT}$, donde E_T , σ_n , v y M_c son el nivel de energía de una trampa en la interfaz, medida desde el borde de la banda de conducción, la sección transversal de captura para electrones, la velocidad térmica de los electrones y la densidad de estados efectiva en la banda de conducción.

Cuando se hace una medida desde acumulación hacia inversión, las trampas en la interfaz inicialmente llenas por electrones, comienzan a vaciarse. Simultáneamente el tiempo de emisión de todas las trampas se va incrementando. Esto origina que parte de las trampas en la interfaz permanezcan ocupadas durante el barrido. La carga (negativa) que

permanece en las trampas conduce a un corrimiento efectivo de banda plana hacia voltajes positivos. El efecto es parecido al que produciría una cantidad equivalente de carga fija negativa en el óxido. Sin embargo, en el caso de la carga atrapada, la magnitud de la carga total está cambiando debido a que las trampas en la interfaz continúan emitiendo durante el barrido de voltaje en la compuerta. Como consecuencia, el corrimiento de banda plana producido por la carga atrapada en la interfaz no es rígido, como lo sería en el caso de carga fija negativa. Al hacer el barrido de retorno, desde inversión hasta acumulación, la curva no regresa por el mismo camino, debido a que al comenzar en inversión, la carga negativa atrapada en la interfaz se ha reducido, de manera que el corrimiento en la capacitancia de banda plana hacia voltajes positivos es menor. La dirección de la histéresis de la curva C-V medida para un capacitor MOS, se muestra en la Figura 2.21. La magnitud de esta histéresis es proporcional a la cantidad de estados de interfaz [67].

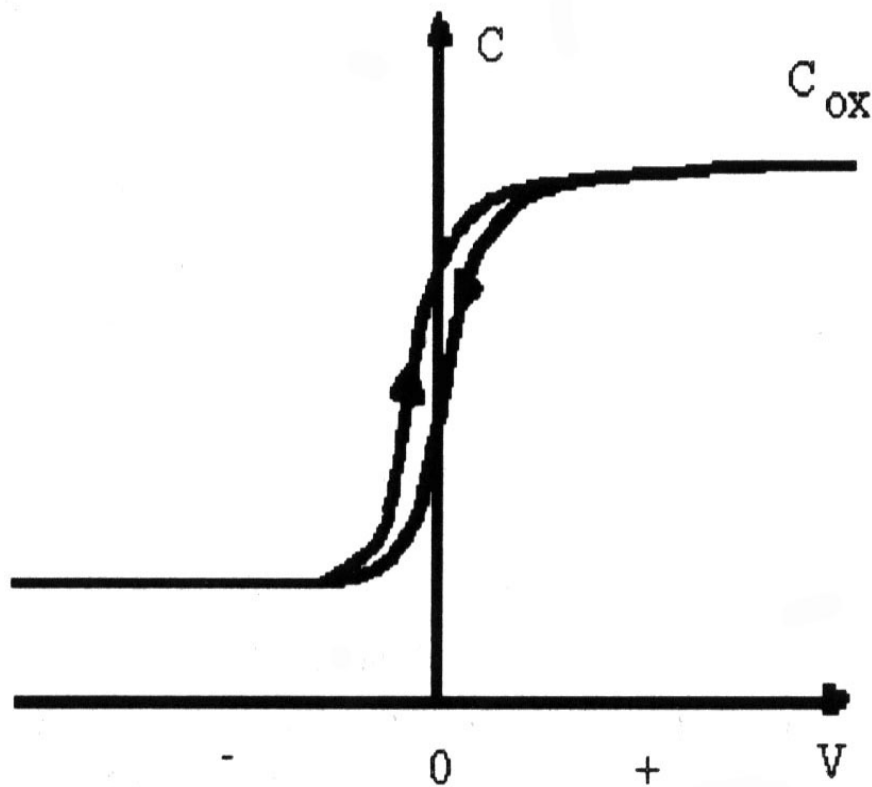


Figura 2.21
Histéresis en la curva C-V en alta frecuencia producida por la carga atrapada en la interfaz

2.2.4 La carga fija en el óxido

La carga fija en el óxido, Q_f , se caracteriza porque esta fija y no puede ser cargada o descargada sobre una variación amplia de ψ_s [65]. En el caso del sistema Si-SiO₂, está localizada dentro de unos 30Å de la interfaz Si-SiO₂. La densidad de carga fija no es afectada fuertemente por el espesor del óxido o por el tipo de concentración de impurezas en el silicio, es generalmente positiva y depende de la oxidación y del tratamiento térmico, así como de la orientación cristalina del Si. En las mediciones eléctricas Q_f puede ser vista como una hoja de carga localizada en la interfaz. La Figura 2.2J muestra el corrimiento a lo largo del eje del voltaje de una curva C-V en alta frecuencia cuando la carga Q_f (positiva o negativa) se encuentra presente en la interfaz.

El corrimiento en el voltaje se mide con respecto a la curva ideal C-V cuando $Q_f = 0$. Para ambos tipos de substratos, tipo-p o tipo-n, y una carga Q_f positiva ocasiona que la curva C-V se desplace hacia valores más negativos del voltaje en la compuerta con respecto al caso ideal. Mientras que una carga Q_f negativa ocasiona que la curva C-V se desplace a valores más positivos del voltaje en la compuerta.

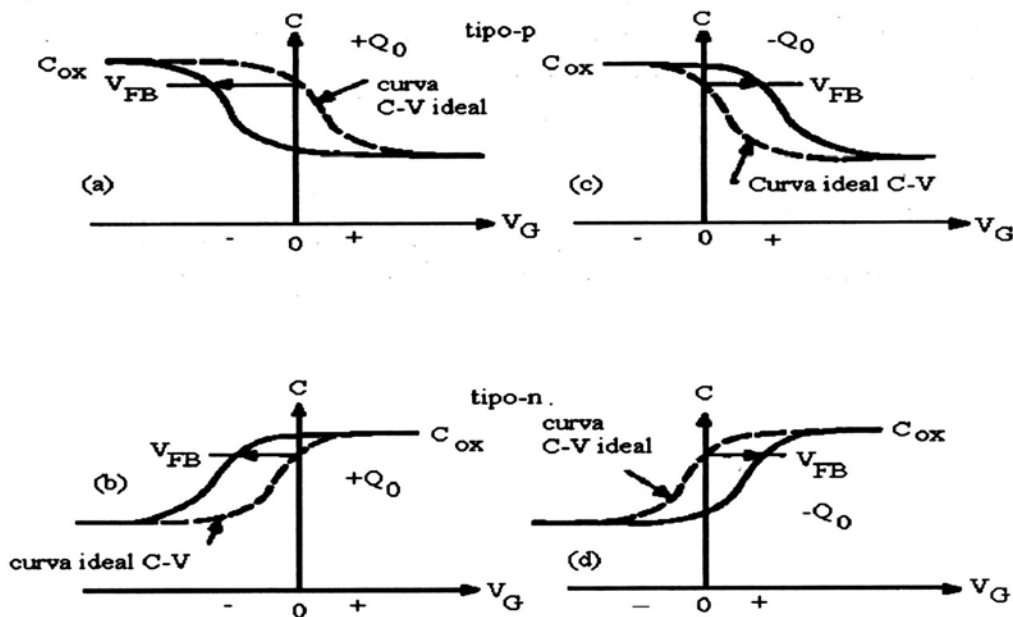


Figura 2.2j

Corrimiento de la curva C-V a lo largo del eje del voltaje debido a carga positiva o negativa fija en el óxido. (a) y (c) para un semiconductor tipo-p, (b) y (d) para un tipo-n.

El corrimiento en el eje del voltaje de la curva C-V producido por Q_f puede ser explicado con ayuda de la figura 2.2k, la cual muestra una sección transversal a través de la estructura MOS teniendo una Q_f positiva y una polaridad negativa en la compuerta.

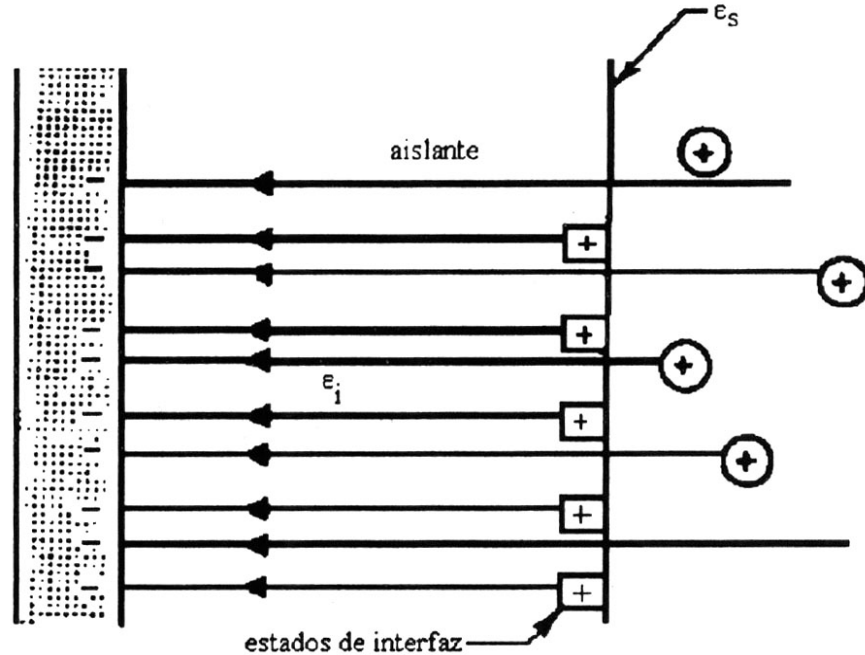


Figura 2.2k
Efecto de la carga en el óxido sobre una estructura MOS

La neutralidad de carga implica que cada carga negativa sobre la compuerta sea compensada por una carga igual y opuesta en el óxido y en el silicio. Para el caso ideal $Q_f = 0$, la compensación de carga total viene de los donadores ionizados. Sin embargo, para una estructura MOS con Q_f positiva, parte de la carga compensadora debe de consistir de Q_f y el resto de donadores ionizados. La figura 2.2k muestra algunas líneas de campo de Q_f terminando sobre cargas negativas sobre la compuerta y menor número de líneas de campo de los donadores ionizados terminando sobre la compuerta del que hubiera con $Q_f = 0$ a cualquier voltaje en la compuerta. Debido a que un menor número de donadores ionizados es requerido, la capa de agotamiento del silicio tendrá un ancho menor que con $Q_f = 0$ a cualquier voltaje en la compuerta. Por lo tanto, la capacitancia será mayor, comparado con el caso ideal para todos los valores del voltaje de polarización en las regiones de agotamiento e inversión débil. El resultado es un corrimiento de la curva C-V hacia voltajes de polarización negativa. Mientras que para Q_f

negativa el corrimiento es en dirección opuesta. La magnitud de este corrimiento viene dada por:

$$\Delta V_f = \frac{Q_f}{C_i}$$

Problemas de confiabilidad en dispositivos semiconductores operados a altas temperaturas y altos voltajes pueden estar relacionados con cantidades pequeñas de contaminación por iones metálicos alcalinos, ya que bajo estas condiciones, cargas iónicas móviles pueden moverse de ida y de regreso a través de la capa del óxido, dependiendo de las condiciones de polarización y por lo tanto da también lugar a corrimientos de la curva C-V a lo largo del eje del voltaje. El corrimiento en el voltaje de banda plana debido a la carga iónica móvil viene dado por:

$$\Delta V_m = \frac{Q_m}{C_i} = \frac{1}{C_i} \left\{ \frac{1}{d} \int_0^d x \rho_m(x) dx \right\}$$

Q_m es la carga neta efectiva de iones móviles por unidad de área en la interfaz y $\rho_m(x)$ es la densidad de carga volumétrica de estos iones móviles, x sitúa la posición de la carga iónica dentro del bulto del óxido.

La carga atrapada en el bulto del óxido, Q_{ot} , puede también causar un corrimiento en el eje del voltaje de la curva C-V. Estas trampas están asociadas con defectos en el bulto de la película. Las trampas en el óxido son usualmente eléctricamente neutras y son cargadas mediante la introducción de electrones y hoyos en el óxido. El corrimiento de banda plana a lo largo del eje del voltaje de la curva C-V debido a la carga atrapada en el óxido está dada por:

$$\Delta V_{ot} = \frac{Q_{ot}}{C_i} = \frac{1}{C_i} \left\{ \frac{1}{d} \int_0^d x \rho_{ot}(x) dx \right\}$$

Q_{ot} es la carga neta efectiva en las trampas en el bulto del óxido por unidad de área y $\rho_{ot}(x)$ es la densidad volumétrica de trampas en el óxido. El corrimiento total debido a las cargas en el óxido está dado por:

$$\Delta V = \Delta V_f + \Delta V_m + \Delta V_{ot} = \frac{Q_o}{C_i}$$

$Q_o \equiv Q_f + Q_m + Q_{ot}$, es la suma de la carga neta efectiva en el óxido por unidad de área.

2.2.5 Diferencia en la función de trabajo

Para una estructura MOS ideal se ha supuesto que la diferencia en la función de trabajo para un semiconductor de tipo-n sea cero, es decir $\phi_{ms} = 0$. Si el valor de $\phi_{ms} \neq 0$ y si existen cargas en el óxido Q_o , la curva experimental capacitancia-voltaje estará desplazada respecto de la curva teórica ideal por una cantidad dada por:

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_o}{C_i} = \phi_{ms} - \frac{Q_f + Q_m + Q_{ot}}{C_i}$$

donde V_{FB} se denomina el corrimiento de banda plana. Si existe una cantidad despreciable de iones móviles y de cargas atrapadas en el óxido, la ecuación anterior se reduce a, $V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_f}{C_i}$. Para aluminio como electrodo metálico se tiene que la función de trabajo es $\phi_m = 4.1V$ y la función de trabajo para el silicio tipo-n es $4.35V$, de modo que la diferencia en la función trabajo ϕ_{ms} es $-0.25V$.

Influencias externas, tales como temperatura, iluminación, radiación ionizante e inyección de portadores pueden afectar también fuertemente el comportamiento de la estructura MOS ideal.

Finalmente, para terminar esta sección de caracterización eléctrica, hablaremos del transporte de carga en películas aislantes [65].

2.2.6 Transporte de carga en películas aislantes

En una estructura MOS ideal la conductancia de la película aislante se considera como cero. Sin embargo, los aislantes muestran la conducción de portadores cuando el campo eléctrico es alto, o bien, cuando la temperatura es suficientemente alta. La estimación del campo eléctrico en el aislante se lleva a cabo partiendo de la ley de Gauss aplicada al semiconductor, Ec. (2.130). Para el aislante se tiene que $V_i = E_i d$, donde V_i , E_i y d son la diferencia de potencial, el campo eléctrico y el espesor del aislante. Además

de que $V_i = E_i d = \frac{|Q_s| d}{\epsilon_s} \equiv \frac{|Q_s|}{C_i}$, por tanto, la relación entre los campos eléctricos en el aislante y en el semiconductor es:

$$E_i = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_i} E_s$$

E_s es el campo eléctrico en el semiconductor, mientras que ϵ_i y ϵ_s son las correspondientes permitividades. Para el sistema Si-SiO₂ el campo para el silicio en rompimiento por avalancha es del orden de 3×10^5 V/cm, el campo en el óxido es entonces aproximadamente tres veces mayor $\left[\frac{\epsilon_{Si}}{\epsilon_{SiO_2}} = \frac{11.7}{3.9} \right]$,

alrededor de 1MV/cm. A este campo la conducción de electrones y huecos en el SiO₂ son despreciables, aún a temperaturas elevadas.

Varios pueden ser los procesos de conducción en aislantes. Uno de ellos es el proceso de emisión Schottky. En éste, la emisión termoiónica a través de la interfaz semiconductor-aislante, o a través de la interfaz metal-aislante es la responsable del transporte de carga. Un gráfico de $\ln\left(\frac{J}{T^2}\right)$ vs $\frac{1}{T}$ da una línea recta con una pendiente determinada por la permitividad ϵ_i del aislante.

La emisión Frenkel-Poole, es debida a la excitación térmica asistida por campo de electrones atrapados hacia la banda de conducción. La altura de la barrera es la profundidad del pozo de potencial de la trampa. En la emisión Frenkel-Poole la dependencia de la corriente con el campo sigue aproximadamente la siguiente relación:

$$J = E \exp\left[-\frac{q\left(\phi_B - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_i}}\right)}{kT} \right]$$

La emisión túnel (tunelamiento Fowler-Nordheim) es ocasionada por ionización por campo de electrones atrapados hacia la banda de conducción o por tunelamiento de electrones desde el nivel de Fermi del metal, hacia la banda de conducción del aislante. La emisión túnel tiene la más fuerte dependencia con el voltaje aplicado, pero es independiente de la temperatura. Puede ocurrir que para un aislante dado cada proceso de conducción puede dominar en cierto rango de temperatura y de voltaje,

además de que los procesos no sean estrictamente independientes uno de otro.

Otro parámetro importante en un aislante es la máxima resistencia eléctrica, también llamado campo de rompimiento. Los procesos de rompimiento esenciales en aislantes son los rompimientos térmicos y eléctricos. Estos son procesos competitivos, a bajas temperaturas el rompimiento es debido a procesos eléctricos y es casi independiente de la temperatura, a altas temperaturas ocurre el rompimiento térmico [65].

Como ha sido mencionado, la integridad eléctrica es la propiedad más importante en los materiales aislantes. A través de medidas de corriente contra voltaje (I-V) en estructuras MOS se pueden conocer propiedades del bulto del aislante. Debido a que mucho trabajo ha sido llevado a cabo con el SiO₂, se cierra esta parte describiendo algunas características de medidas I-V encontradas en este sistema.

La figura 2.2m [63] muestra tres curvas I-V en escala semilogarítmica. La curva a corresponde a una película de SiO₂ depositada a 700°C mediante la técnica CVD a presión atmosférica. La curva b corresponde a una película depositada con la misma técnica, con la característica de que recibió antes un tratamiento térmico por 30 minutos en una atmósfera de nitrógeno. Finalmente, la curva c corresponde también a una película de SiO₂ depositada por la técnica CVD asistido por plasma, a una temperatura de 350°C y con una tasa de depósito de 510Å/min. Para la curva a, se observa que para campos eléctricos menores a 5MV/cm, la corriente que domina es la corriente de desplazamiento I_D (la corriente de desplazamiento para un capacitor de placas paralelas viene dada por, $I_D = C \frac{dV}{dt}$, en donde C es la capacitancia de la película aislante y $\frac{dV}{dt}$ es la rampa de voltaje aplicada [68]). El inicio de inyección de corriente a partir del substrato ocurre aproximadamente entre 5 y 6 MV/cm, como se espera a partir de emisión Fowler-Nordheim a través de la barrera de 3.2eV, correspondiente a la discontinuidad en la banda de conducción Si-SiO₂. A medida que la corriente fluye a través del óxido, algunos de los electrones son capturados en trampas profundas del bulto del óxido, creando una región de carga espacial, la cual afecta al campo eléctrico en la interfaz inyectora. En una escala logarítmica este fenómeno, denominado borde de atrapamiento, se manifiesta como un hombro. Si todas las trampas son llenadas, o si se alcanza un equilibrio dinámico entre atrapamiento y emisión, la curva puede irse a través del borde de atrapamiento a una nueva curva Fowler-Nordheim antes del rompimiento dieléctrico.

Las trampas en el bulto del óxido, se sabe que están relacionadas posiblemente con hidrógeno o con la incorporación de agua. La cantidad de trampas puede ser reducida por medio de un tratamiento térmico a alta temperatura. La curva b despliega básicamente los mismos detalles que la curva a, excepto que el borde de atrapamiento no aparece sino hasta niveles de corriente más altos. La curva c muestra que la integridad eléctrica de éste óxido es muy pobre, ocurriendo inyección prematura de corriente a campos eléctricos muy bajos.

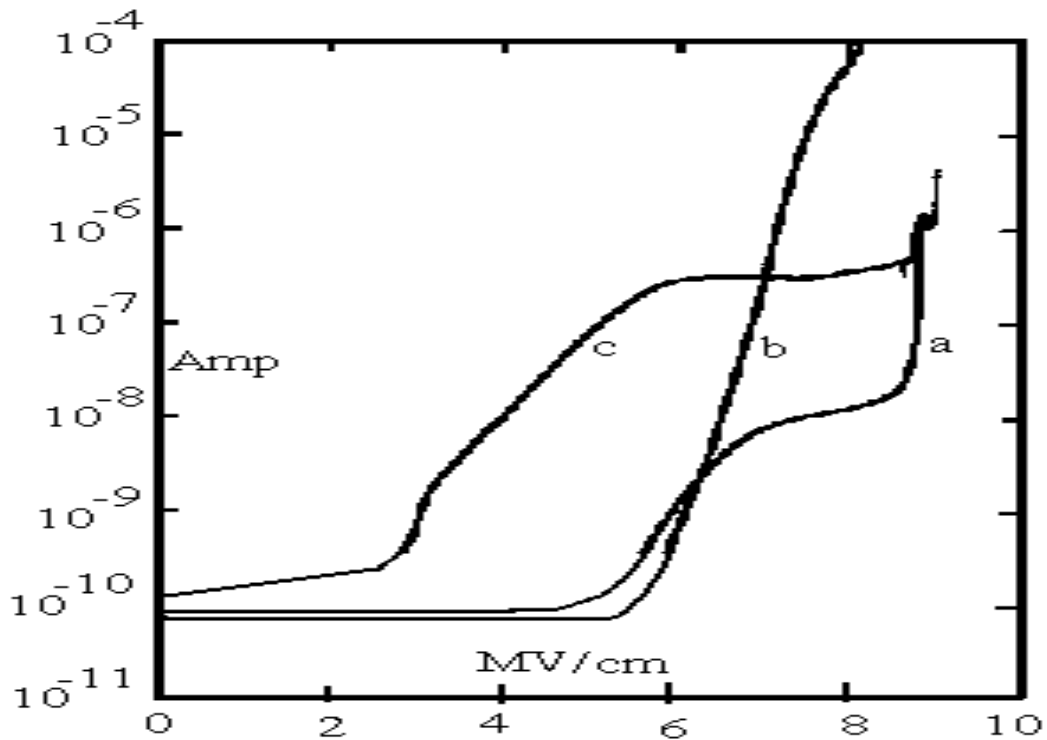


Figura 2.2m

Comportamiento de I-V en una rampa de voltaje triangular de una muestra depositada a una tasa de 150Å/min.

2.2.7 Propiedades generales del óxido de aluminio

El óxido de aluminio amorfo presenta un índice de refracción que va desde 1.55 hasta 1.68 [69], siendo el valor de 1.62 el más común. En general, las películas de Al_2O_3 depositadas a baja temperatura son amorfas, pero tienden a alcanzar modificaciones cristalinas cuando son tratadas térmicamente por arriba de los 800°C con cambios substanciales en sus propiedades [22]. El óxido de aluminio en estado cristalino puede existir en distintas formas cristalográficas, una de las cuales es el corindón [70]. El corindón es conocido como alumina alfa ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$). El corindón posee una densidad de 3.97 g/cm^3 , un índice de refracción de 1.765, presentando sus puntos de fusión y de ebullición en 2015°C y 2980°C respectivamente [71]. Posee además una gran insolubilidad, así como una excelente dureza [70]. La estructura cristalina del $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ [72] se muestra en la figura 2.2q.

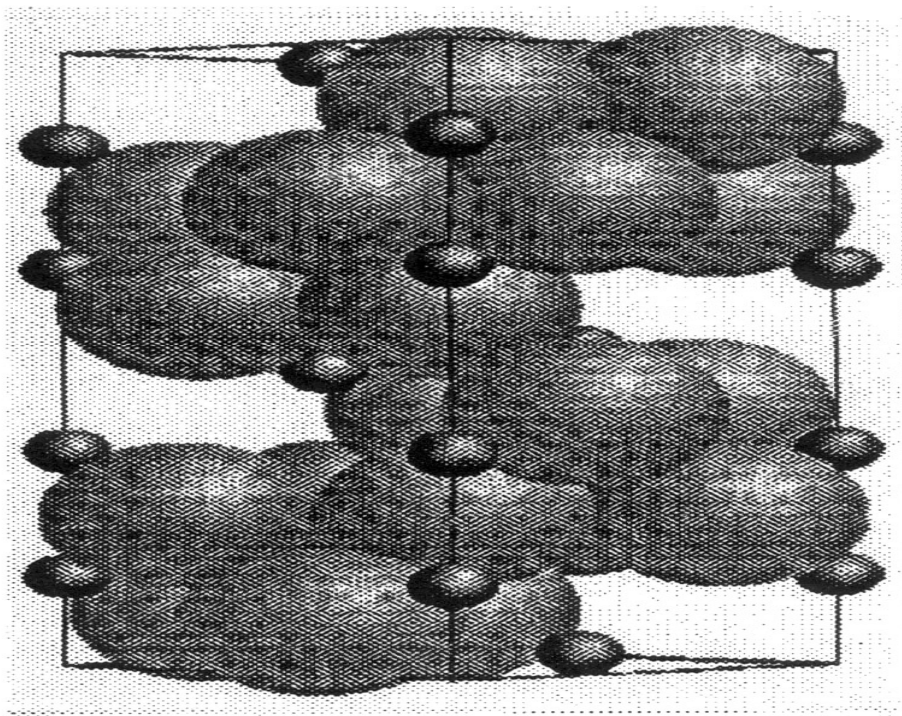


Figura 2.2q
Alumina alfa vista en dirección (110)

El óxido de aluminio es el ingrediente principal de los productos químicos comerciales conocidos con el nombre de aluminas. De entre los productos químicos inorgánicos más puros, las aluminas son uno de los

materiales de mayor producción en el mundo. El rubí y el zafiro son dos variedades de aluminas, coloreados por pequeñas cantidades de impureza, son considerados como piedras preciosas [70].

El corindón presenta un enlace iónico, donde cada uno de los átomos de aluminio pierde tres electrones, mientras que cada átomo de oxígeno adquiere dos. De esta manera cada átomo tiene una capa exterior con ocho electrones, siendo así muy difícil remover cualquiera de ellos y no muy fácil absorben luz, de tal modo que este material es transparente [73].

La estructura cristalina del corindón es de tipo trigonal (aproximadamente un arreglo de tipo hexagonal de empaquetamiento compacto (hcp) de átomos de oxígeno, en el que los iones Al^{3+} ocupan dos terceras partes de los huecos octahédricos [74]). Sin embargo, los iones Al^{3+} tienen otro ion Al^{3+} como vecino a una distancia de 2.735\AA . Además cada ion Al^{3+} tiene tres iones O^{2-} a una distancia de 1.85\AA y otros tres más de O^{2-} a una distancia de 1.99\AA . Cada ion O^{2-} tiene cuatro iones Al^{3+} como vecinos, aproximándose este arreglo a un tetraedro regular [74,75].

El espectro de infrarrojo de las películas amorfas del óxido de aluminio se caracteriza por tener una banda amplia que se extiende desde 900 y hasta 500 cm^{-1} , estando centrada aproximadamente en 700 cm^{-1} .

La figura 2.2r muestra algunos espectros de infrarrojo de películas de óxido de aluminio amorfo, depositadas sobre sustratos de silicio [69,76].

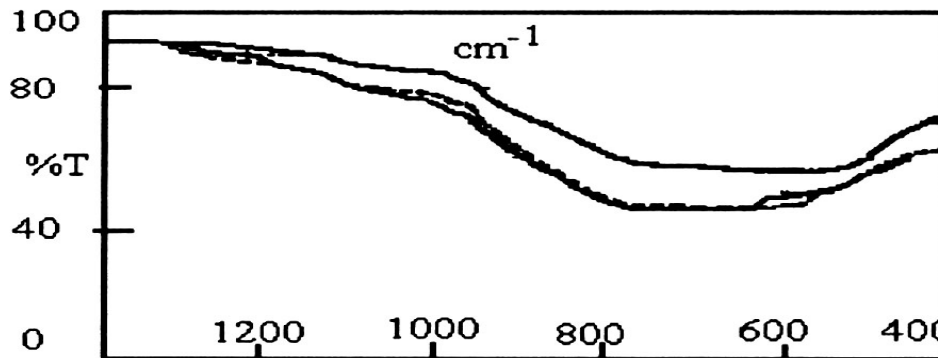


Figura 2.2r
Espectro de absorción de IR de tres películas de Al_2O_3 depositadas sobre silicio.

Los modos vibracionales del Al_2O_3 han sido clasificados como se muestran en la tabla 2.2a [4,77].

Modo vibracional	Tipo	Frecuencia (cm^{-1})
O-Al-O	Doblamiento	700-650
Al-O-Al	Alargamiento	850-750
Al- CH_3	alargamiento	1200-1000

En cuanto a la estructura electrónica de óxido de aluminio, se conoce que el ancho de la banda prohibida en el Al_2O_3 cristalino es de 6.21eV [78]. Sin embargo, cuando se pretende medir éste en películas depositadas por alguna técnica, el valor que se obtiene depende de los parámetros usados para obtener las películas. Por ejemplo, a partir de la descomposición pirolítica activada de vapor de acetilacetato de aluminio se obtienen valores desde 5.2 hasta 6.1eV, siendo el valor más bajo para películas de calidad amorfa, y el más alto para películas de tipo policristalino [32].

Las películas de óxido de aluminio depositadas por una gran variedad de técnicas son atacables en las diferentes soluciones, HF (ácido fluorhídrico) y H_3PO_4 (ácido fosfórico) caliente [79].

2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés “scanning electron microscopy”) es uno de los instrumentos más versátiles con que se cuenta en la actualidad para el análisis y caracterización de las propiedades microestructurales de objetos sólidos. Este instrumento está diseñado principalmente para estudiar la morfología superficial de los sólidos a alta magnificación, permitiéndonos obtener imágenes relacionadas con la topografía y la composición de la superficie analizada. Una de las principales ventajas del SEM es que nos ofrece la posibilidad de obtener imágenes de alta resolución de la superficie de objetos sólidos. Sin embargo, también permite realizar análisis de estructuras relativamente grandes, del orden de micras, cuando el microscopio se trabaja a bajas magnificaciones.

Una ventaja adicional que nos brinda el SEM es su gran profundidad de campo, lo que nos permite enfocar superficies en relieve obteniendo imágenes de aspecto tridimensional.

Una ventaja más que nos ofrece esta técnica de caracterización es la posibilidad de obtener imágenes a partir de electrones secundarios y de

electrones retrodispersados. Esto da la posibilidad de tener información de la topografía y de la composición química de la muestra con solo cambiar de detector. Todos estos atributos hacen del SEM un instrumento muy útil y versátil que resulta indispensable en el estudio de las características morfológicas y topográficas en los sólidos.

El primer trabajo donde se describe el concepto de un SEM es el Knoll [80] (1935), quien trabajó en Alemania, con otros pioneros de la óptica electrónica.

En 1938 el físico alemán Manfred Von Ardenne [81] publicó un artículo sobre la construcción de un microscopio electrónico de barrido, pero la materialización del SEM solamente fue posible después del desarrollo de un detector apropiado (centelleador + fotomultiplicador). El primer SEM fue construido en 1938 en los laboratorios de la RCA durante la segunda guerra mundial, pero se distribuyó comercialmente hasta 1965 por la compañía Cambridge Scientific Instruments[82].

2.3.1 Componentes del microscopio electrónico de barrido

Los componentes básicos del SEM son: *Un cañón*, el cual genera el haz de electrones que constituye la fuente de iluminación del sistema; *un sistema de lentes* para reducir la sección transversal del haz electrónico y que además lo enfoca sobre la muestra; *las bobinas de barrido*, que se encargan de realizar el barrido sobre la superficie de la muestra; *un sistema de detección de electrones*, formado por un centelleador más un tubo fotomultiplicador y *un monitor o tubo de rayos catódicos (TRC)* en donde se despliega la imagen[83].

La figura 2.3.1a muestra un diagrama esquemático de las principales componentes de un microscopio electrónico de barrido.

El propósito del cañón de electrones es proporcionar una corriente estable y de gran magnitud en un fino haz de electrones. Se han utilizado diferentes tipos de cañones en los microscopios electrónicos de barrido. Estos varían en la cantidad de corriente que ellos pueden producir, en el tamaño de la fuente de electrones, la estabilidad de la corriente emitida y su tiempo de vida.

Aunque los filamentos de hexaboruro de lantano (LaBa_6) y de emisión de campo ofrecen un mejor funcionamiento del SEM, la fuente más comúnmente usada en el cañón de electrones es el filamento de tungsteno de emisión termoiónica.

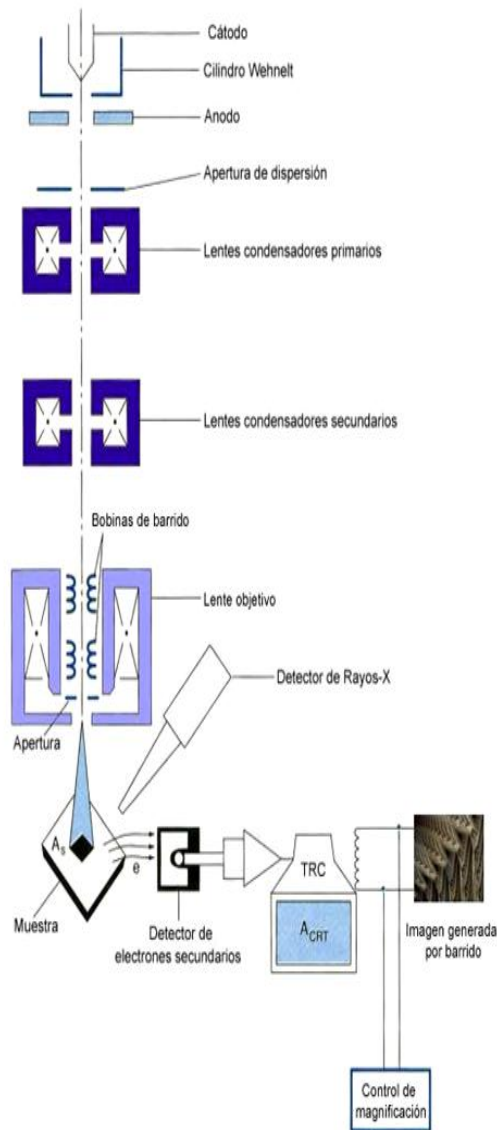


Figura 2.3.1a
 Diagrama que muestra las principales componentes de un SEM

La emisión termoiónica ocurre cuando se suministra una cantidad de calor suficiente al emisor de tal manera que los electrones pueden rebasar la barrera de energía impuesta por la función trabajo E_w del material y escapa de su superficie. Cuando el material del filamento es calentado, una fracción de electrones en el nivel de Fermi adquiere suficiente energía para alcanzar la energía E_w , escapando así de la superficie del material. La densidad de corriente catódica J_c obtenida a partir de un emisor por emisión termoiónica está dada por la ecuación de Richardson [84].

$$J_c = A_c T^2 \exp (-E_w/kT)$$

A_c es una constante, $T(K)$ es la temperatura de emisión en grados kelvin, E_w es la función trabajo del material y k es la constante de Boltzman.

Dado que es deseable que el cañón opere a la menor temperatura posible para evitar la evaporación del filamento, se requieren materiales con baja función de trabajo y que produzcan una alta densidad de corriente a temperaturas por debajo de su punto de fusión, como el tungsteno.

2.3.2 El cañón de electrones

El cañón de electrones consta de tres componentes (triodo): Un filamento de tungsteno que sirve como cátodo, el cilindro wehnelt o rejilla, y el ánodo. El filamento típico es alambre de tungsteno en forma de “V” que es calentado resistivamente, haciendo pasar una corriente a través de él. Durante la operación, el filamento se mantiene a un potencial negativo, emitiendo electrones cuando éste alcanza la temperatura de operación.

Los electrones emitidos termoiónicamente desde el filamento son acelerados hacia el ánodo formando un fino haz electrónico de alta energía que es emitido a través de un orificio circular hacia la columna del microscopio. La adición del cilindro wehnelt, el cual se mantiene a un potencial ligeramente más negativo que el del filamento, permite enfocar los electrones dentro del cañón y controlar la cantidad de electrones emitidos, así como el diámetro del área del haz electrónico. Un hecho importante del cilindro wehnelt es que el camino que siguen los electrones emitidos a través de él usualmente se cruzarán en un punto en el espacio, actuando entonces como una lente electrostática.

2.3.3 Las lentes magnéticas

El propósito de las lentes magnéticas es reducir la sección transversal del haz electrónico, con lo cual se generará un haz muy fino que posteriormente se enfocará para hacerlo incidir sobre a muestra.

Los microscopios electrónicos de barrido emplean de una a tres lentes condensadoras para reducir el diámetro de la sección transversal del haz electrónico que viene del cañón. Y la corriente en la lente condensadora dará como resultado un menor tamaño del diámetro del haz final.

2.3.4 Señales generadas en el SEM

La versatilidad del microscopio electrónico de barrido se deriva en gran medida de la gran variedad de señales que son generadas simultáneamente como resultado de las complejas interacciones entre los electrones y la muestra. Estas interacciones pueden proporcionarnos información sobre la composición química de la muestra, su topografía, su cristalografía, etc., los procesos resultantes de estas interacciones pueden dividirse en dos partes[85].

a) Los procesos de dispersión elásticos, los cuales afectan las trayectorias del haz de electrones al interior de la muestra, pero sin alterar la energía cinética de estos, como en el caso de los electrones retrodispersados.

b) Los procesos de dispersión inelásticos, que dan como resultado una transferencia de energía del haz de electrones a los átomos de la muestra, dando lugar a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos x característicos, vibraciones de la red (fotones) etc.

La figura 2.3.4a muestra de manera esquemática las señales que se generan en el SEM.

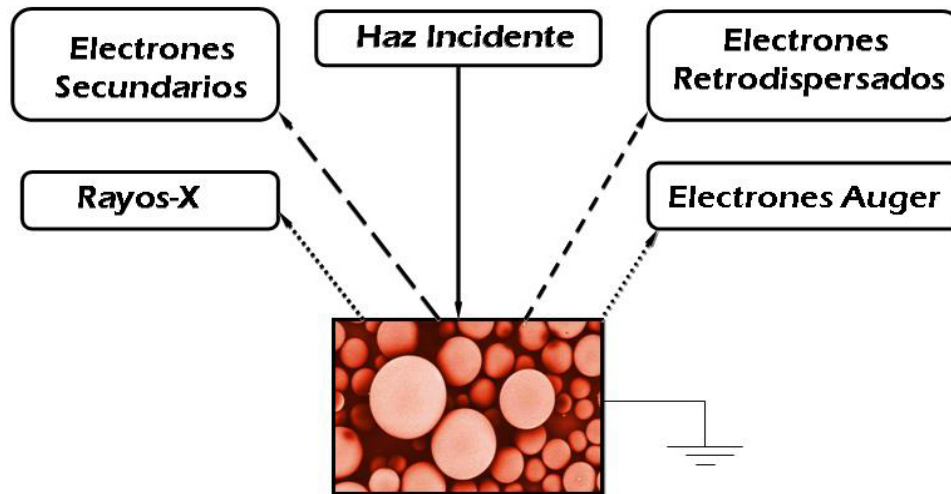


Figura 2.3.4a
Señales generadas en el SEM

Una de las principales características del SEM es que, en principio, cualquier radiación proveniente de la muestra puede ser usada para generar la señal que module el tubo de rayos catódicos para generar una imagen. Cada una de estas señales es el resultado de alguna interacción particular entre los

electrones incidentes y la muestra y pueden proporcionarnos diferente información.

Dos de las radiaciones comúnmente utilizadas en la generación de imágenes en un SEM son los *electrones secundarios* y los *electrones retrodispersados*. Cada una de ellas nos proporciona información complementaria, ya que mientras los electrones secundarios nos proporcionan imágenes cuyos contrastes están relacionados con la topografía de la superficie, en las imágenes de electrones retrodispersados los contrastes nos indican cambios de composición en la muestra.

2.3.5 *Electrones secundarios*

Los electrones secundarios son aquellos electrones que son arrancados de la superficie de la muestra durante la interacción inelástica de los electrones del haz incidente con la superficie de la muestra. Los electrones secundarios se definen bajo bases puramente energéticas, todos los electrones emitidos por la muestra con energías menores a 50 eV son considerados electrones secundarios. La utilización de estos electrones para generar imágenes constituye la principal aplicación de los microscopios electrónicos de barrido.

Por mucho, la señal más comúnmente usada en el SEM es la que proviene de los electrones secundarios. Los electrones secundarios son detectados por un sistema centellador – fotomultiplicador conocido como detector Everhart – Thornley, el cual se muestra esquemáticamente en la figura 2.3.5a. Cuando los electrones secundarios inciden en el centelleador, este emite luz, la cual es transmitida a través de una guía, dentro de un tubo fotomultiplicador. Este tubo fotomultiplicador convierte los fotones incidentes en pulsos eléctricos que pueden ser amplificados y utilizados para modular la intensidad de la señal en la pantalla del microscopio. La energía de los electrones secundarios (< 50 eV) es muy baja para poder excitar al centelleador, por lo que primero deben ser acelerados. Esta aceleración se logra aplicando un voltaje polarizador (bias), del orden de 10 KeV, a una película delgada de aluminio que rodea al centelleador.

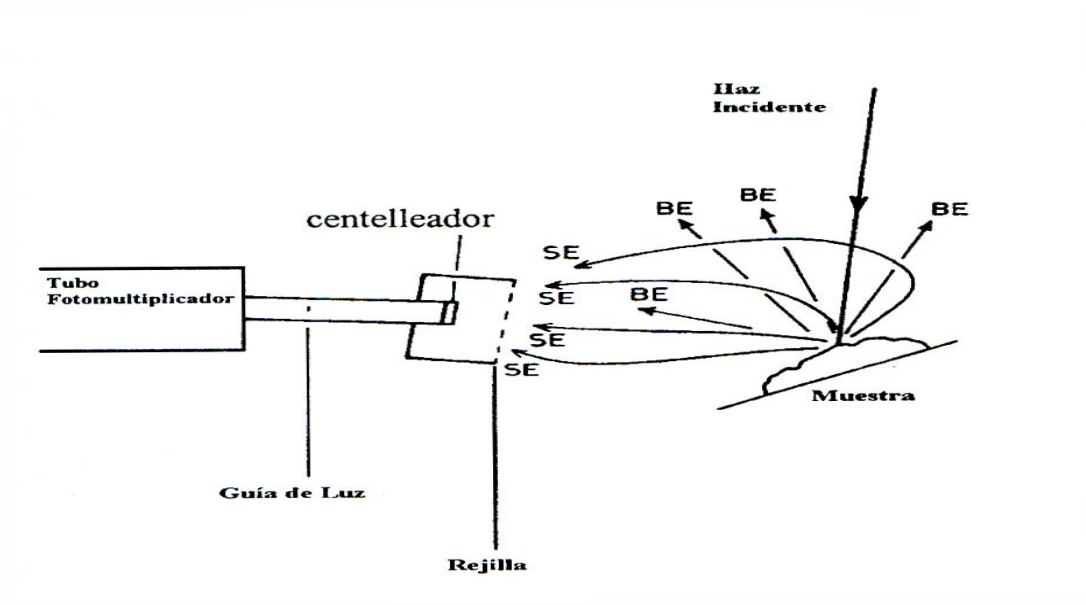


Figura 2.3.5a
Esquema de un detector Everhart-Thornley

Además del voltaje polarizador, un potencial de varios cientos de volts es aplicado a una rejilla metálica que rodea el centelleador. Esta rejilla recibe el nombre de colector y tiene dos propósitos, el primero es hacer que el alto voltaje aplicado al centelleador no afecte al haz de electrones incidentes y el segundo es mejorar la eficiencia del colector mediante la atracción de los electrones secundarios.

2.3.6 *Electrones retrodispersados*

Los electrones retrodispersados son electrones que pertenecen al haz electrónico que incide sobre la muestra y que posteriormente emergen de ella. Estrictamente hablando, la retrodispersión se refiere a un evento de dispersión elástica en el cual la trayectoria del electrón es modificada por más de 90° con respecto a la dirección de incidencia, de tal manera que el electrón dispersado se propaga hacia atrás dentro del mismo hemisferio que contiene al haz incidente. Los electrones retrodispersados proporcionan una señal extremadamente útil en la formación de imágenes del SEM, ya que estos responden a la composición química de la muestra, proporcionándonos un contraste composicional basado en el número atómico de los elementos presentes en la muestra.

Tanto los electrones retrodispersados como los electrones secundarios pueden llegar al centelleador y ser detectados por el mismo detector al

mismo tiempo. Esto implicaría que podríamos tener una imagen compuesta por las dos señales, pero si se apaga el voltaje polarizador (voltaje bias) aplicado al centelleador o se aplica un pequeño voltaje negativo sobre el colector, los electrones secundarios serán excluidos y la señal obtenida incluirá solamente a los electrones retrodispersados.

En la actualidad la mayoría de los microscopios cuentan con detectores de estado sólido dedicados a la detección de electrones retrodispersados. Estos detectores se colocan a la salida de la lente objetivo, tienen forma de anillo y están constituidos de cuatro elementos cuyas salidas pueden ser analizadas separadamente.

2.3.7 Espectroscopía de dispersión de rayos x

En la discusión de la formación de imágenes en el microscopio electrónico de barrido, pasó a un segundo término la señal de rayos-X generada por la interacción del haz electrónico con la muestra, sin embargo, esta señal resulta de particular importancia dado que de ella proviene la información acerca de la composición química de la muestra.

La utilización de los rayos-X para la identificación de elementos fue demostrada por Berkla y Sadler [86] en 1909, quienes coincidieron en el término rayos-X característicos cuando estudiaron la emisión de rayos-X a partir de elementos puros expuestos a rayos-X. Pero Kaye [87] (1909) fue el primero en mostrar que los rayos-X característicos podrían ser emitidos bombardeando con rayos catódicos. Beatty [88] (1912) encontró que una muestra bombardeada con electrones, emitía radiación característica, que aparecía solamente cuando los electrones eran lo suficientemente energéticos. Estos primeros experimentos fueron cruciales, dado que abrieron la posibilidad de realizar análisis químicos de volúmenes muy pequeños, específicos y bien definidos.

El análisis químico en el microscopio electrónico de barrido, se realiza midiendo la energía y la distribución de intensidades de la señal de rayos-X generada por el haz de electrones, a partir de una pequeña área de la superficie de la muestra. Por este motivo, esta técnica recibe el nombre de Microanálisis. El propósito del microanálisis es llevar a cabo un análisis químico de un volumen muy pequeño del material, del orden de $1\mu^3$ [89].

Cuando el haz de electrones se hace incidir sobre la muestra, los átomos de cada uno de los elementos químicos presentes emiten un espectro característico de rayos-X, dando lugar a un espectro combinado, el cual puede ser analizado para determinar la presencia de todos y cada uno de los

elementos químicos en la muestra. Esto es lo que se conoce como análisis cualitativo.

Una vez que los elementos constituyentes han sido identificados, la cantidad de cada uno de los elementos puede ser determinada, comparando las intensidades de los rayos-X provenientes de la muestra desconocida, con las intensidades de los rayos-X de una muestra patrón. Esto es lo que se conoce como análisis cuantitativo.

El espectro de rayos-X emitido por un material sobre el cual se hace incidir un haz de electrones acelerados, se origina en su mayor parte por las interacciones inelásticas entre los electrones incidentes y los átomos del material. Este espectro incluye por un lado, la radiación generada a partir de una distribución continua de intensidades como función de la longitud de onda y por otro lado, el espectro característico representado por una serie de picos de intensidad variable en longitudes de onda discretas.

La desaceleración experimentada por los electrones incidentes al interactuar con los fuertes campos electromagnéticos del núcleo de los átomos de la muestra, es el origen del espectro continuo de rayos-X. La pérdida de energía sufrida por los electrones en tal desaceleración es emitida como un fotón de energía electromagnética. Esta radiación es conocida como radiación continua o radiación de fondo.

Dado que la naturaleza de esta interacción es completamente al azar, el electrón puede perder cualquier cantidad de energía en un solo evento de desaceleración. Entonces la radiación emitida puede tomar cualquier valor desde cero, hasta el valor total de la energía del electrón, dando lugar entonces a un espectro electromagnético continuo.

La energía del fotón de rayos-X emitido en la desaceleración, está dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta E = h\gamma \quad (2.7)$$

donde h es la constante de Planck y γ es la frecuencia del fotón de rayos X. Obviamente, la máxima energía posible del fotón no puede exceder la energía del electrón incidente E_0 , por lo tanto

$$\Delta E_{\max} = E_0 = h\gamma_{\max} = eV = hc / \lambda_0$$

e es la carga del electrón, V es el voltaje acelerador, γ_{\max} es la frecuencia máxima de los fotones emitidos. Por lo tanto, podemos determinar la mínima longitud de onda λ_0 , para cada voltaje acelerador

$$\lambda_0 = hc/ E_v \quad (2.8)$$

Esta longitud de onda, será la que se asocie al fotón de rayos-X emitido cuando el electrón se detenga totalmente después de a primera colisión.

Sin embargo existe una alta probabilidad de los que los electrones no pierdan toda su energía en una sola colisión, sino que sufran varias colisiones, con sus correspondientes pérdidas de energía, antes de detenerse en la muestra; cada pérdida de energía vendrá acompañada de la emisión de un fotón cuya energía estará dada por la relación $h\nu < h\nu_{\max}$

Por lo cual el espectro estará formado de una distribución continua de energías.

2.3.8 Los rayos X característicos

Cuando un haz de electrones se hace incidir sobre una muestra, también se produce un espectro de líneas, el cual se superpone al espectro continuo de rayos-X. Las longitudes de onda de este espectro de líneas son independientes de la energía de los electrones incidentes y de hecho estas líneas aparecerán solamente si los correspondientes niveles de energía atómicos son excitados. El electrón incidente puede interactuar con las capas atómicas internas, arrancando un electrón y creando una vacancia en la capa. El átomo es entonces ionizado y se mantiene en un estado excitado de energía. El átomo regresa a su estado base permitiendo transiciones de electrones de las capas externas que vienen a ocupar los huecos dejados en las capas internas.

Las energías de los electrones en las capas atómicas están perfectamente definidas con valores característicos de la especie de átomos. La diferencia de energía de la transición es por lo tanto, un valor característico, y este exceso de energía puede ser liberado por el átomo de dos maneras; en un proceso Auger, en donde las diferencias en las capas de energía puede ser transmitido a otro electrón de una capa exterior, sacándolo del átomo como un electrón con una energía cinética específica, y en un proceso de rayos-X característicos, en donde la diferencia en energía es expresado como un fotón de radiación electromagnética que está perfectamente definido en energía, en contraste con la radiación electromagnética continua, la cual produce fotones que abarcan un continuo de energía.

La relación entre la energía de las líneas de emisión de los rayos-X característicos y el número atómico de los elementos en la muestra fue primero demostrada por Moseley. El encontró, que la frecuencia de los rayos

x, γ y el número atómico Z, de los elementos en la muestra están relacionados mediante la siguiente ecuación:

$$\gamma = A (Z - \sigma)^2 \quad (2.9)$$

donde σ y A son parámetros que dependen de la serie de donde proceden las líneas espectrales [90].

La manera sistemática en la cual las energías de las líneas de los rayos-X característicos que son emitidos por diferentes elementos, varían con el número atómico del elemento, puede ser explicada si se considera los estados de energía en los cuales un átomo dado puede existir. Los electrones en un átomo ocupan niveles de energía específicos, estos arreglos de electrones se rigen por el principio de exclusión de Pauli, el cual impone la restricción de que dos electrones en el átomo no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos y por lo tanto la misma energía. Entonces, cada electrón tiene un único conjunto de números cuánticos que los describe, la cual da como resultado que los electrones atómicos sean acomodados en capas (K, L, M, ... etc.), las cuales a su vez están divididas en subcapas (L_I , L_{II} , L_{III} , ... etc)

Cada una de las energías de los fotones de rayos-X emitidos, está definida por un símbolo que identifica la transición de la cual proviene.

La notación de Siegbahn es la más comúnmente utilizada en la espectroscopía de rayos-X. En esta notación la primera letra, por ejemplo K, L, M, identifica el nivel originalmente excitado y se utilizan letras griegas minúsculas por ejemplo α, β , ... para identificar el tipo de transición ocurrida. Por ejemplo, la radiación K_α se produce a partir de una transición de la capa L a la capa K, mientras que la K_β , resulta de la transición de la capa M a la capa K. Como se mencionó anteriormente, las capas se subdividen en subcapas con energías ligeramente diferentes. Estas subdivisiones son indicadas mediante subíndices numéricos, en donde el número 1 indica la intensidad relativa más grande. Por ejemplo, la radiación K_α del cobre está dividida en $K_{\alpha 1}$ con energía de 8.048 keV y que corresponde a una transición desde la subcelda L_{III} , y $K_{\alpha 2}$ cuya energía es de 8.028 KeV la cual corresponde a una transición desde la subcapa L_{II} [91]. La forma más común de mostrar estas relaciones entre los niveles de energía es por medio de un diagrama como el que se ilustra en la figura 2.3.8a.

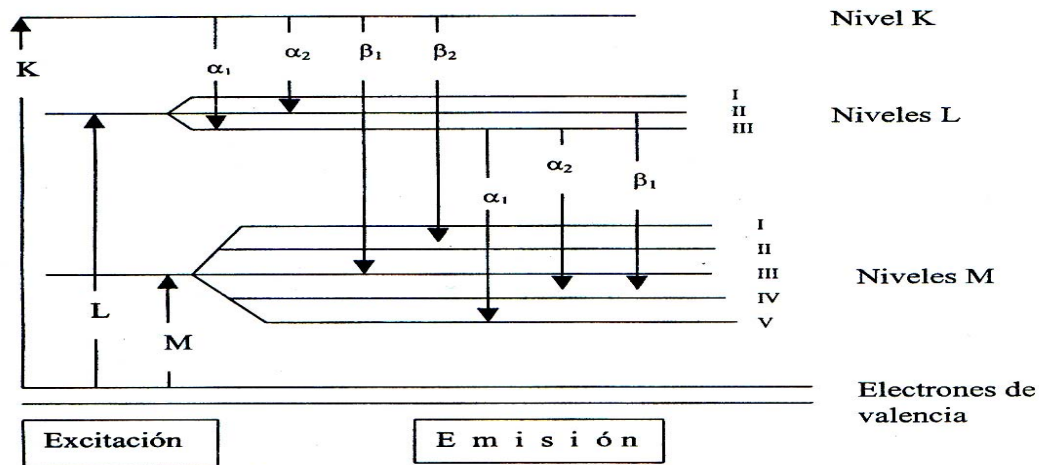


Figura 2.3.8a

Esquema que muestra las líneas de emisión de rayos X más comunes.

Es importante hacer notar que la energía que se requiere para producir un estado de ionización, siempre será mayor que la energía de la radiación emitida asociada. Esto se debe a que la vacancia inicial se crea por el hecho de que un electrón es arrancado completamente del átomo, el cual es un proceso que requiere una energía mas grande que la involucrada en cualquier transición electrónica subsiguiente.

2.3.9 El espectrómetro por dispersión de energía

En el caso del Espectrómetro por Dispersión de Energía, los rayos X son detectados por un dispositivo que produce pulsos proporcionales a la energía del fotón de rayos X incidente. Estos pulsos son primeramente convertidos a voltaje y posteriormente amplificados. Finalmente, esta señal es ordenada de acuerdo a su energía, mediante un dispositivo electrónico conocido como multicanal, para posteriormente generar el espectro de rayos X.

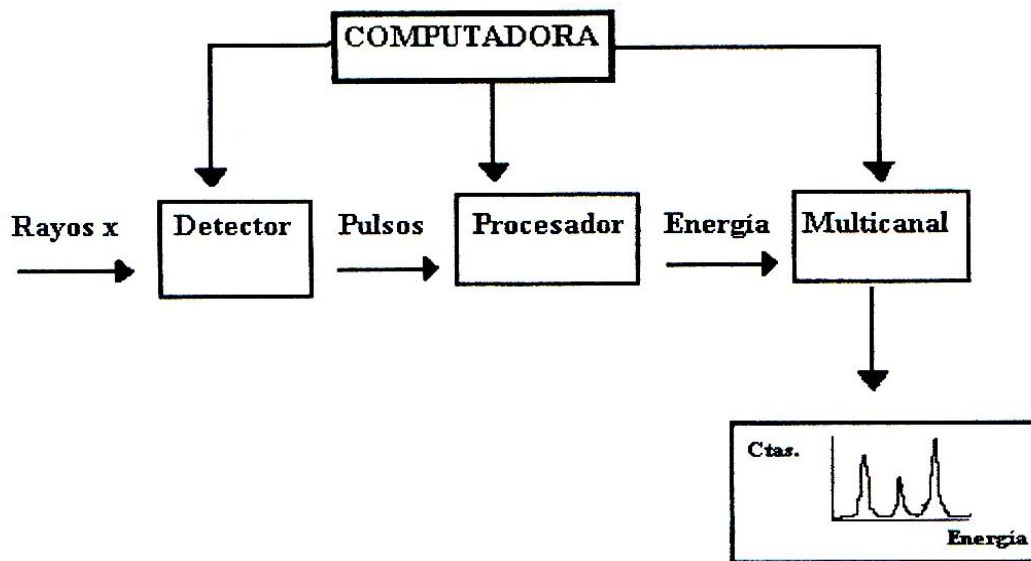


Figura 2.3.9a
Diagrama de bloques del sistema EDS

Dolby [92] fue pionero del EDS y utilizó un contador proporcional lleno con gas para detectar rayos X de elementos ligeros. Actualmente se emplean detectores de estado sólido, los cuales dan una mejor resolución, aunque ésta es definitivamente menor que la resolución que nos puede dar un WDX. Sin embargo, la técnica EDS nos ofrece algunas ventajas como la colección en paralelo de todo el espectro (mientras que el WDX lo realiza de manera secuencial) y una mayor eficiencia en la colección de rayos X.

El EDS es la técnica de análisis que tiene mayor aplicación y versatilidad en nuestros días. El desarrollo del análisis por EDS ha sido el responsable de la mayor revolución de los últimos veinte años en el uso de instrumentos con haz de electrones para la micro-caracterización de materiales.

A grandes rasgos, el detector del EDS consiste en un pequeño dispositivo semiconductor de silicio, el cual se coloca de tal manera que le permita capturar la mayor cantidad de fotones de rayos X posible. Dado que los rayos X no pueden ser deflectados, el detector debe estar en línea directa con la superficie de la muestra.

El detector trabaja de la siguiente manera: Cuando un fotón de rayos X incide sobre el detector de silicio, se produce una transferencia de un número de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor, creando así pares hueco-electrón. La energía requerida para

cada una de estas excitaciones es de 3.8 eV; consecuentemente, el número de pares hueco-electrón generado, es proporcional a la energía del fotón de rayos X detectado. Por ejemplo, para un fotón de rayos X que provenga de una emisión K_{α} del Al con una energía de 1.49 KeV tendremos 392 pares hueco-electrón.

Si se aplica una diferencia de potencial al dispositivo de silicio, aparecerá en él un flujo de corriente cada vez que se absorba un fotón de rayos X en el detector, y la magnitud de esta será exactamente proporcional a la energía del fotón absorbido.

En la práctica, si se utilizara silicio puro, la corriente generada por los rayos X sería muy pequeña comparada con la corriente natural que aparecería al aplicar la diferencia de potencial sobre el silicio. Esto se resuelve mediante una estrategia combinada de tres acciones que hacen ver al detector mucho más complicado de lo que realmente es. Primero se hace que todo el detector sea una unión P-N inversamente polarizado para separar los huecos y los electrones. En segundo lugar, se impurifica el silicio con una pequeña concentración de litio, para tener una región intrínseca entre la unión P-N y así disminuir su conductividad sin introducir impurezas que contribuyan a la corriente con huecos o electrones y sin que esto genere defectos que actúen como sitios de recombinación para los pares hueco-electrón. Además, sin las impurezas de Li, el Si podría sufrir rompimiento eléctrico al aplicársele el voltaje inverso.

Por último, el detector es enfriado a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) para evitar que los átomos de Li puedan difundirse al aplicarse el voltaje, destruyendo así las propiedades del detector intrínseco. Además, trabajando a temperatura ambiente, la energía térmica podría originar una señal de ruido que se traslaparía con la señal de rayos X que se quiere detectar. Estas acciones se resumen en la figura 2.3.9b la cual es un esquema del detector de silicio-litio (Si-Li).

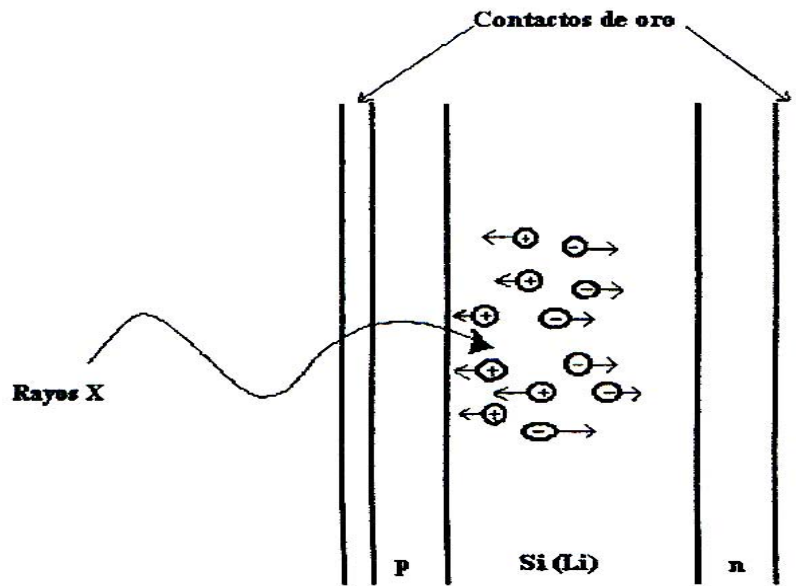


Figura 2.3.9b
Esquema de un detector EDS de Si (Li)

La corriente que fluye entre los electrodos cuando un fotón de rayos X llega al detector, permanece por un tiempo extremadamente corto, del orden de $1\mu\text{s}$, por lo cual se le conoce como un pulso. Cada uno de estos pulsos es amplificado para posteriormente pasar a un analizador multicanal (MCA), el cual decide en cual de los mil canales, que representan diferentes energías de rayos X, debe registrarse el pulso de entrada. Con las energías de todos y cada uno de los rayos X que llegan del detector, el MCA genera un histograma, el cual se presenta en el dispositivo de salida como una curva suave. El sistema EDS es controlado por una computadora que guarda en memoria todas las energías de emisión de cada uno de los elementos, haciendo muy fácil la identificación de cada uno de estos elementos a partir de sus líneas de emisión en el espectro.

2.4 Microscopía de Fuerza Atómica

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) es hoy en día una herramienta de rutina en la caracterización de la superficie de los sólidos. G. Binnig concibió la idea del microscopio de fuerza atómica en 1985, al introducir el concepto de fuerza para la observación de superficies. El concepto de usar una fuerza para observar una superficie es general y puede ser aplicado a fuerzas magnéticas y electrostáticas, así como a la interacción

interatómica entre la punta y la muestra. Cualquiera que sea el origen, todos los microscopios de fuerza tienen [93] cinco componentes esenciales:

1. Una punta muy aguda, montada sobre una lámina de constante de resorte pequeña.
2. Una manera de medir la deflexión de la lámina.
3. Un sistema de retroalimentación para monitorear y controlar la deflexión (y por lo tanto la fuerza de interacción).
4. Un sistema mecánico de barrido (usualmente un piezoeléctrico), que mueve la punta respecto a la muestra ó la muestra respecto a la punta y
5. Un sistema de despliegue visual que convierta los datos medidos en una imagen.

Un componente crítico en el AFM es el sensor que detecta la deflexión de la lámina (cantilever). Esta detección puede hacerse por métodos ópticos. La detección óptica puede llevarse a cabo por rebote de haz. En un microscopio de fuerza atómica por rebote de haz, la luz de un diodo láser es reflejada especularmente por la superficie posterior del cantilever pulido a espejo. La dirección del haz de luz reflejado es sensada con un fotodetector (una fotocelda de dos elementos) sensible a la posición. A medida que el cantilever se dobla la posición del haz del láser sobre el fotodetector se corre. El fotodetector puede medir desplazamientos tan pequeños de hasta 0.1\AA . Esta técnica óptica [94] se muestra en la figura 2.4a.

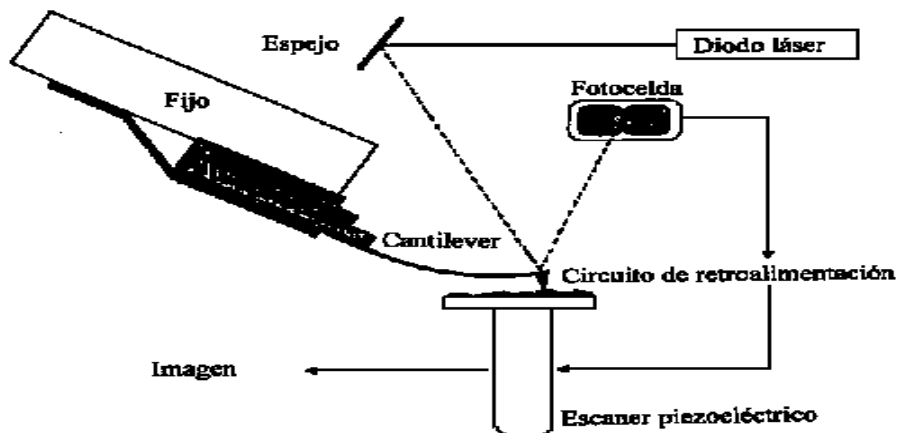


Figura 2.4a
Esquema de la técnica de deflexión óptica para sensar la deflexión del cantilever.

Uno de los resultados más excitantes de la microscopía de fuerza atómica ha sido el descubrimiento de que se puede obtener resolución atómica cuando la punta está en contacto con la muestra mientras se lleva a cabo el barrido. Esto se denomina el modo de contacto ó modo repulsivo. A medida que la muestra se mueve por debajo de la punta ó la punta se mueve por debajo de la muestra, la fuerza de contacto hace que el cantilever se doble y se acomode a los cambios en la tipografía de la superficie [94].

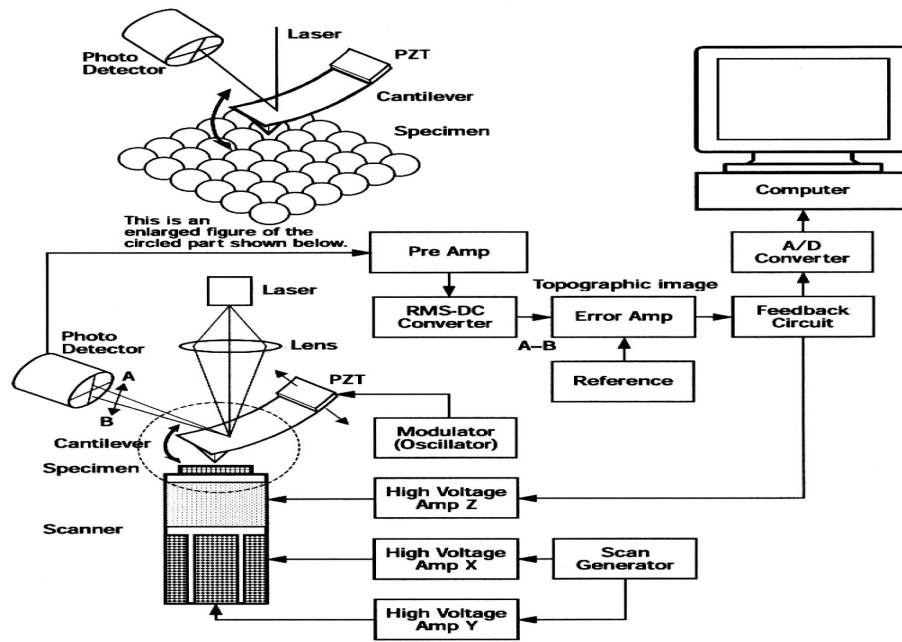


Figura 2.4b
Esquema del microscopio de AFM

Con lo anterior se puede ya entender como las deflexiones del cantilever dan lugar a una topografía. Una forma de obtener la topografía es usar la deflexión como entrada a un circuito de retroalimentación. Así, a medida que la muestra es barrida en las direcciones X - Y, el circuito de retroalimentación-Z controla la altura de la muestra a modo de mantener la deflexión del cantilever constante. Con la deflexión del cantilever constante, la fuerza total aplicada a la muestra es constante. De este modo resulta una imagen cuando la altura de la muestra es graficada como una función de la posición de la muestra o la punta tiene capacidad de movimiento tridimensional. Esto se logra mediante estructuras fabricadas de materiales piezoeléctricos (que son materiales cerámicos que cambian sus dimensiones en respuesta a un voltaje aplicado), de modo que cada eje de movimiento se controla mediante la aplicación de voltajes a los mismos [95]. Usualmente es

sobre los actuadores piezoeléctricos en donde la muestra a observar es colocada y entonces es la muestra la que es barrida por debajo de la punta. La imagen de la topografía se forma así de la superposición de un conjunto de perfiles que se obtienen de una serie de barridos sucesivos. La obtención de imágenes puede hacerse mediante el estudio de la deflexión de la punta transformada en la digitalización de los desplazamientos X, Y, Z , y los datos se procesan en una computadora mediante paquetes comerciales de adquisición de datos y formación de imágenes tridimensionales[94,95].

2.5 Espectroscopía de Ultravioleta-visible

Históricamente, el término espectroscopía se refería a la rama en el que la luz visible se descomponía en sus longitudes de onda componentes, originándose así espectros, que se usaban para estudios teóricos de la estructura de la materia o para análisis cualitativos y cuantitativos. Sin embargo, con el paso del tiempo, el significado de espectroscopía se amplió para incluir la utilización de no solo la luz visible sino también de otros tipos de radiación electromagnética [76]. La figura 2.6a muestra las diferentes regiones del espectro electromagnético.

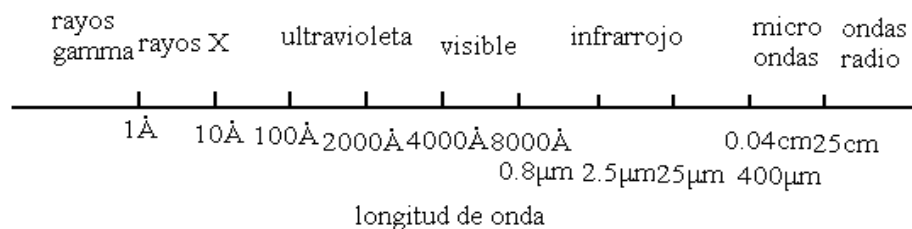


Figura 2.6a
Diagrama esquemático del espectro electromagnético

La luz visible representa solo una pequeña parte del espectro electromagnético y es generalmente considerada que se extiende desde 380 a 780 nm. La región ultravioleta se encuentra entre 185 y 380 nm, a longitudes de onda más cortas se tiene el ultravioleta lejano (o de vacío), la región extrema del ultravioleta se traslapa con los rayos X suaves. Inmediatamente arriba del rojo se encuentra el infrarrojo. Este se encuentra entre 780 y 10^6 nm. El infrarrojo se divide en infrarrojo cercano, con longitudes de onda de

780 a 2500 nm, infrarrojo medio de 2500 a 50000 nm y lejano de 50000 a 10^6 nm (para estudios de espectroscopía infrarroja es más común denotar estas regiones en números de onda, $K = \frac{1}{\lambda}$, así, para el infrarrojo cercano, se encuentra entre 12800 a 4000cm^{-1} , el medio de 4000 a 200cm^{-1} , y lejano de 200 a 10cm^{-1}).

Los conceptos usados en la espectroscopía de ultravioleta-visible son básicamente los mismos que se emplean en espectroscopia infrarroja y Raman, los cuales se describen a continuación:

Cuando un haz de radiación incide sobre una sustancia, pueden ocurrir muchas cosas, como se muestra en la Figura 2.6b. El haz puede pasar a través de la materia existiendo pequeña absorción y por tanto poca pérdida de energía. La dirección de propagación del haz puede ser alterado por reflexión, refracción o difracción. También la energía radiante puede ser absorbida enteramente o en parte. La absorción involucra una transferencia de energía al medio y el proceso de absorción es un fenómeno específico relacionado con las estructuras moleculares características.

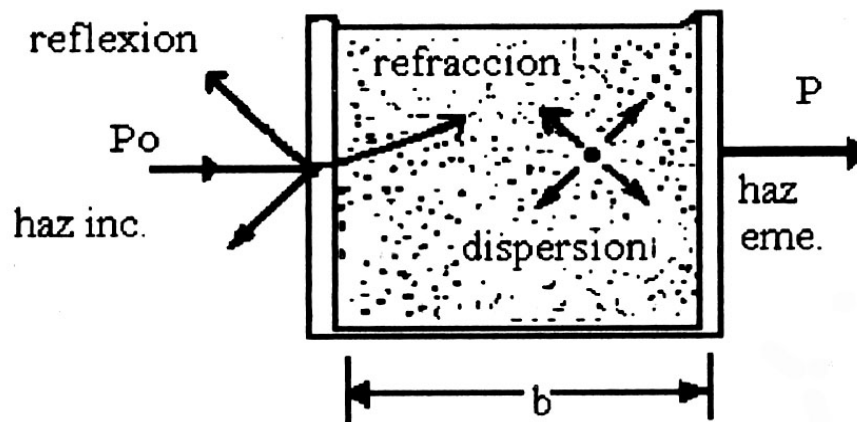


Figura 2.6b

Radiación incidente sobre un sistema cuya longitud de trayectoria es b

La rapidez con la que la energía es transportada en un haz de energía radiante se denota con el símbolo P_0 para el haz incidente sobre la muestra y por P para la cantidad que no es absorbida después de que pasa por la muestra o contenedor. La potencia radiante (la cual es proporcional al número de fotones por segundo que se propagan en el haz) es la cantidad

medida por los detectores. La razón de la potencia radiante transmitida por la muestra a la incidente se denomina transmitancia

$$T = \frac{P}{P_o}$$

El logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia se denomina absorbancia

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} \frac{P_o}{P}$$

Dos leyes constituyen la base de la fotometría. La ley de Bouger-Lambert establece que cuando un haz de luz monocromática entra en un medio absorbente, la rapidez con la cual disminuye la potencia radiante con la longitud b que recorre el haz de luz en el medio absorbente es proporcional a la potencia radiante del haz, es decir, la luz se reducirá en progresión geométrica o exponencial

$$-\frac{dp}{p} = kdb$$

E integrando la ecuación anterior se obtiene:

$$2.303 \log_{10} \frac{P_o}{P} = kb$$

Esto es igual a afirmar que la intensidad radiante de la luz no absorbida decrece exponencialmente a medida que el espesor del medio absorbente se incrementa aritméticamente

$$P = P_o 10^{-0.434kb}$$

La ley de Beer establece que la potencia radiante de un haz de radiación monocromática decrece de manera similar a medida que la concentración de los componentes absorbentes de luz se incrementan

$$2.303 \log_{10} \frac{P_o}{P} = k'C$$

Las dos leyes pueden ser combinadas y escritas con una sola constante:

$$\log\left(\frac{P_o}{P}\right) = abC, \text{ o bien } P = P_o 10^{-abC}$$

donde a es el coeficiente de absorción, una constante dependiente de la longitud de onda de la radiación y de la naturaleza del material absorbente, cuya concentración C viene expresada en gramos por litro. El producto de la absorción y el peso molecular de la sustancia se denomina absortividad molar. La ley de Beer, se puede escribir también en términos del coeficiente de absorción intrínseco del material α (K), el cual es función del número de onda de la radiación K

$$\ln T(K) = -\alpha(K)b$$

La importancia de esta ecuación es que permite determinar el espectro de absorción α (K) a partir del espectro de transmisión $T(K)$.

El coeficiente de absorción α (K) se define como la probabilidad de absorción de un fotón por unidad de longitud. Si se supone que en el material existe concentración c_i (cm^{-3}) de centros de absorción de naturaleza i , caracterizados por una sección eficaz σ_i (cm^{-2}), entonces el factor de absorción debido a estos centros está dado por:

$$\alpha_i(K) = \sigma_i(K)c_i$$

El coeficiente de absorción total $\alpha(K)$ de la sustancia es la suma de los coeficientes de absorción parciales $\alpha_i(K)$, es decir:

$$\alpha(K) = \sum \alpha_i(K) = \sum \sigma_i(K)c_i$$

por tanto, el espectro de absorción total se compone de los espectros de los distintos centros de absorción [67].

Para el visible e infrarrojo cercano una lámpara de cinta de tungsteno es usualmente empleada. El rango UV es generado por una lámpara de gas de descarga tal como una lámpara de hidrógeno. El espectro de emisión de la lámpara de gas consiste de muchas líneas estrechas conduciendo a un espectro continuo muy ancho. Para trabajar en el rango del UV-lejano (por arriba de los 6 eV), todo el sistema-fuente, monocromador, muestra y detector- debe de estar encerrado en vacío para evitar la absorción de UV por el aire. El detector debe también de elegirse de manera apropiada para trabajar en una región espectral apropiada [97].

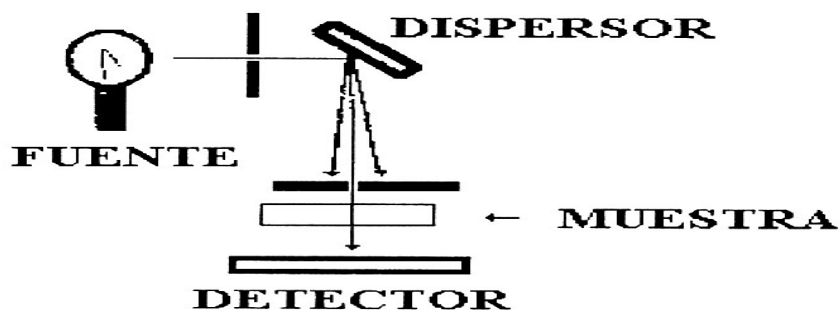


Figura 2.6c
Configuración óptica de un espectrómetro monocromador sencillo (dispersivo)

2.6 Determinación de algunas propiedades ópticas por elipsometría

La elipsometría es una rama de la espectroscopía por reflexión a incidencia oblicua que emplea luz polarizada y que proporciona información de las constantes ópticas de los materiales, el espesor, así como de la rugosidad de las películas. Cuando se aplica a películas delgadas sobre superficies, la señal elipsométrica es generada por interferencia de las componentes del haz de luz, las cuales son múltiplemente reflejadas en la interfase entre el substrato y la película. Para determinar las constantes ópticas de las películas éstas deben en principio ser planas, transparentes o absorbentes, pero deben estar libres en lo posible de contaminación alguna[98].

Una representación del elipsómetro se ve en la figura 2.7a.

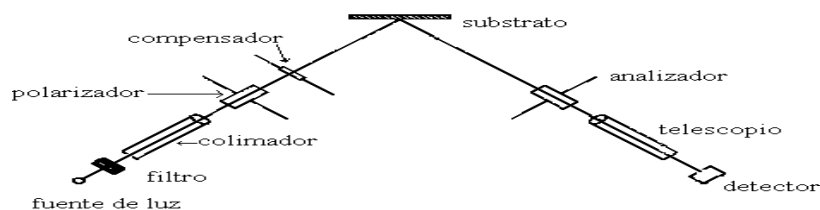


Figura 2.7a
Representación esquemática de un elipsómetro de nulos

En él, el estado incidente de la luz empleada se define por un polarizador lineal P y un prisma de cuarto de onda Q. Esta combinación de instrumentos ópticos puede generar luz de cualquier estado de polarización a medida que el polarizador lineal es rotado relativo al prisma. El analizador lineal A es también un polarizador lineal. Estos tres elementos ópticos se encuentran montados de modo que sus azimuts (el ángulo entre sus ejes ópticos y el plano de incidencia) pueden ser medidos. Lo importante de estos elementos es que ajustando en forma iterativa el polarizador y el analizador, manteniendo el prisma a un azimut de 45°, se puede encontrar la condición en la cual no exista luz que llegue al detector D, la denominada condición de anulamiento. Cada dato elipsométrico proporciona dos números; delta y psi (Δ y Ψ) que juntos definen la razón de reflexión compleja ρ de los coeficientes de reflexión en la dirección paralela (ρ_p) y perpendicular (ρ_s) al plano de incidencia. Esta relación es:

$$P = \rho_p / \rho_s = \tan \Psi \exp (i\Delta) \quad (1.7)$$

Cada coeficiente de reflexión, y su razón, es un número complejo, conteniendo información tanto de la amplitud de las componentes p y s del vector eléctrico de la onda de luz, y de sus cambios de fase. Δ y Ψ son funciones de las constantes ópticas de la superficie, la longitud de onda de la luz empleada como prueba, el ángulo de incidencia, las constantes ópticas del medio ambiente y para el caso de una película sobre un substrato, el espesor y las constantes ópticas de la película[98].

En 1890 P. Drude desarrolló expresiones para los coeficientes de reflexión de películas sobre substratos tomando en cuenta el efecto de reflexiones múltiples en las interfases ambiente-película y película-substrato. El coeficiente de reflexión es el siguiente:

$$\rho_m = (\Gamma_{01m} + \Gamma_{12m} \exp D) / (1 + \Gamma_{01m} \Gamma_{12m} \exp D) \quad (1.8)$$

donde Γ_{01m} , $m = p, s$, son los coeficientes de reflexión de Fresnel para la interfase ambiente-película dados por:

$$\Gamma_{01p} = (N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1) / (N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1) \quad (1.9)$$

$$\Gamma_{01s} = (N_0 \cos \Phi_0 - N_1 \cos \Phi_1) / (N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1) \quad (1.10)$$

Aquí N_0 y N_1 son los índices de refracción complejos ($N_i = n_i - ik_i$) del ambiente y película respectivamente, mientras Φ_0 y Φ_1 son los ángulos de incidencia ambiente-película y película-substrato respectivamente, k_i es el coeficiente de absorción del medio i -ésimo. Estas cantidades pueden visualizarse en la figura 2.7b.

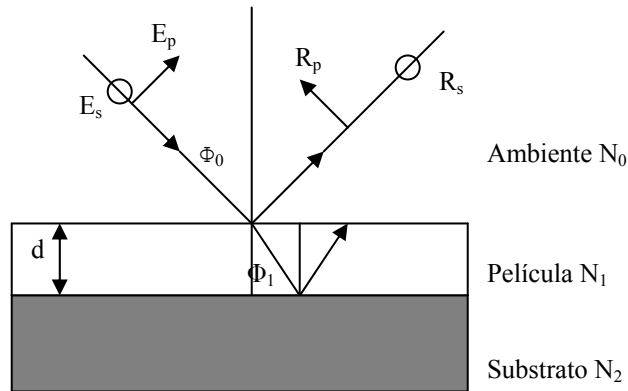


Figura 2.7b

Reflexión desde una superficie cubierta por una película delgada

La cantidad D está dada por $D = -4\pi i (d/\lambda)N_1 \cos \Phi_1$, en esta ecuación λ es la longitud de onda de la luz en el vacío y d es el espesor de la película.

La razón de los coeficientes de reflexión puede formarse a partir de la ecuación (1.8), si se emplea la ecuación (1.7) y si además las constantes ópticas n y k del sustrato son conocidas, el espesor e índice de refracción de la película sobre el sustrato pueden calcularse [99] a partir de las medidas de Δ y Ψ .

CAPITULO 3

Detalles Experimentales

3.1 Descripción del sistema utilizado para el depósito de las películas delgadas por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU).

El sistema experimental utilizado para la obtención de las películas delgadas de óxido de aluminio se muestra en la figura siguiente. Este consiste básicamente de los elementos siguientes, los cuales se hallan numerados en la figura 3.1a

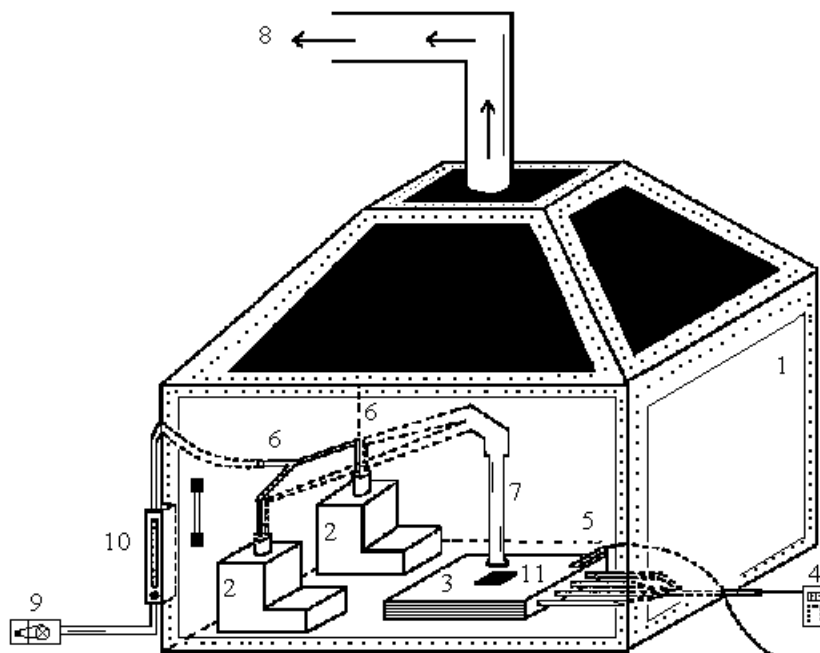


Figura 3.1a
Sistema experimental empleado en el depósito de las películas de óxido de Aluminio.

1. Una cámara de acrílico de dimensiones $60 \times 60 \times 80 \text{cm}^3$ aproximadamente.
2. Dos generadores ultrasónicos comerciales que operan a una frecuencia de 0.8MHz.
3. Un baño de estaño fundido (que sirve como horno para la pirólisis).
4. Un controlador de temperatura.
5. Un termopar.
6. Mangueras de plástico.
7. Un tubo de vidrio.
8. Un extractor.
9. Una compresora de aire.
10. Un medidor de flujo.
11. El sustrato.

La descripción de operación del sistema es como sigue:

El aerosol de la solución obtenida con los materiales fuente, conseguido por medio del generador ultrasónico, es transportado a través de las mangueras de plástico y el tubo de vidrio hacia la superficie del sustrato, el cual se encuentra sobre el baño de estaño. La función de las mangueras y del tubo de vidrio es dirigir el aerosol hacia la superficie del sustrato, el cual al flotar sobre el baño de estaño fundido, tiene la temperatura de éste. El extremo del tubo de vidrio se encuentra a una distancia de aproximadamente 1.5cm del sustrato. El tubo de vidrio tiene una dimensión de aproximadamente 20cm de largo, con un diámetro interior de aproximadamente 1cm. El baño de estaño es fundido por medio de resistencias calefactoras y su temperatura es medida por un termopar, además de ser electrónicamente controlada. El baño de estaño tiene dimensiones de 10cm de lado por 3cm de profundidad aproximadamente.

Debido a que las temperaturas de depósito de las películas de óxido de aluminio se llevaron a cabo desde los 300°C inclusive, el estaño a esta temperatura se encuentra fundido (ya que la temperatura de fusión del estaño es de 230°C). El aire proveniente de la compresora tiene la finalidad de extraer y arrastrar al aerosol de la solución y dirigirlo hacia la superficie del sustrato caliente, así como de ser el suministro de oxígeno en la reacción. El extractor tiene la función de extraer los gases residuales que como producto de las reacciones químicas se originan durante el depósito.

3.2 Los materiales fuente

Por materiales fuente se entiende materiales químicos utilizados para obtener la solución a partir de la cual se obtiene el aerosol.

Se emplea como soluto un compuesto metalorgánico (denominado también, dentro del lenguaje de la química, como compuesto de coordinación), este es el acetilacetonato de aluminio cuya abreviatura es $\text{Al}(\text{acac})_3$ y su fórmula química es $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

Se emplea como disolvente dimetilformamida, cuya abreviatura es N,N-DMF y su fórmula química es $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$. La dimetilformamida tiene un punto de ebullición alto (150°C), una viscosidad baja (0.80mPa) y una densidad de 0.95 g/cm^3 . Por otro lado el acetilacetonato de aluminio tiene un punto de fusión en 197°C aproximadamente, y un punto de ebullición de entre $314\text{-}316^\circ\text{C}$, además de que es altamente soluble en la dimetilformamida [100]. Los materiales fuente utilizados son químicamente puros, marca Aldrich, Co.

La motivación para utilizar estos materiales para el depósito de las películas delgadas de óxido de aluminio se debió a varias razones:

1. Por un lado, existe en la literatura poco trabajo hasta ahora llevado a cabo con estos materiales fuente, para el depósito de películas delgadas de óxido de aluminio sobre GaAs.
2. Otra es la facilidad en el manejo de estos materiales fuente, así como la gran solubilidad del $\text{Al}(\text{acac})_3$ en DMF.
3. La calidad de los materiales obtenidos con estos precursores.
4. Finalmente, debido a que la técnica de rocío pirolítico es muy económica el escalamiento a niveles industriales, y con ello las posibles aplicaciones tecnológicas de estos materiales puede ser más inmediata.

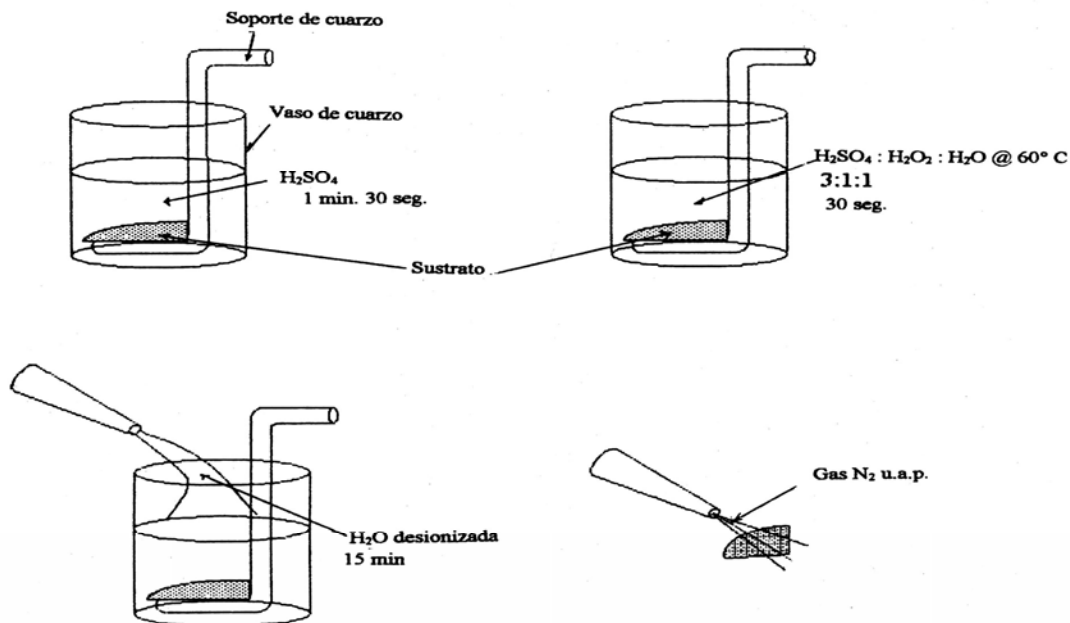
3.3 Substratos utilizados y sus características

Las películas delgadas de óxido de aluminio son depositadas sobre pequeños trozos de obleas de GaAs, cuya estructura es Zinblend. Trozos de GaAs, cortados de 1cm^2 aproximadamente, con orientación (100) y resistividad de $2 \times 10^{-3}\Omega\text{-cm}$, pulidos por una cara y con espesores de $400\mu\text{m}$, son utilizados para la caracterización óptica, eléctrica y estructural. El dopaje es alto y bajo tipo-p dopados con Zn.

3.4 Limpieza química de los sustratos

Previo al depósito de las películas todos los sustratos son sometidos a un procedimiento de limpieza química, es importante mencionar, que la limpieza de los sustratos de GaAs es muy importante, por lo que debe realizarse con cuidado, bajo condiciones especiales de laboratorio. Básicamente, el proceso de limpieza se lleva a cabo en tres fases:

1. Primero, el sustrato se sumerge en H_2SO_4 por un minuto y 30 segundos, con la finalidad de eliminar contaminantes superficiales, y óxidos nuevos sobre la superficie de espesores menores a los que se forman por contacto con el aire.
2. Luego, se sumerge en una solución de $H_2SO_4 + H_2O_2 + H_2O$ (desionizada) en una proporción de 3: 1: 1 respectivamente, por 30 segundos, a una temperatura de $60^\circ C$, y se enjuaga al sustrato con un flujo de agua desionizada para eliminar los residuos de los reactivos por 15 minutos.
3. Finalmente, el sustrato se seca con gas nitrógeno de ultra alta pureza (u.a.p.) a presión, y además, para sustratos de alto dopaje se enjuaga en sulfuro de amonio, esto último no se menciona en la figura 3.4a.



Figur 3.4a.
Pasos para la limpieza de los sustratos de GaAs

3.5 Las películas depositadas

El procedimiento que llevó a la obtención de películas de óxido de aluminio por la técnica de rocío pirolítico puede describirse por la siguiente etapa experimental que consistió en depositar y estudiar las características de las películas bajo las siguientes condiciones:

1. Se utilizó una concentración de 3 grs de $\text{Al}(\text{acac})_3$, disueltos en 100 mL de DMF y la temperatura de depósito fue variada desde 300 hasta 600°C.
2. Durante el proceso de depósito se utiliza de forma simultánea un segundo humificador ultrasónico conteniendo agua desionizada, es decir, se depositaron películas de óxido de aluminio adicionando simultáneamente agua al proceso de depósito.

En la etapa de caracterización, la calidad de las películas se evaluó en cuanto a las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

En la caracterización estructural se llevaron a cabo medidas de microscopía de fuerza atómica, la determinación de la composición química (hecha por análisis de energía de rayos X dispersados, EDS).

La caracterización óptica consistió en hacer medidas de espectroscopía de Ultravioleta-visible, elipsometría de una longitud de onda (para la determinación de índices de refracción y espesores)

Se evaporaron pequeños contactos de aluminio en las muestras para formar estructuras tipo MOS y caracterizar a estas películas desde el punto de vista eléctrico, es decir, llevar a cabo medidas de capacitancia y corriente contra voltaje.

3.6 Operación del sistema de depósito y obtención de las películas delgadas de óxido de aluminio.

La operación del sistema de depósito para la obtención de las películas delgadas de óxido de aluminio se describe como sigue:

El proceso parte desde que a los substratos se les ha llevado a cabo la limpieza, además de que la solución química esté también lista y colocada dentro del humificador ultrasónico, lo mismo que el segundo humificador conteniendo el agua. Por lo que la descripción es la siguiente:

1. Se enciende el motor extractor de gases residuales.

2. Se suministra corriente a los calefactores del horno de pirólisis (baño de estaño) con el fin de iniciar el calentamiento y establecer la temperatura de depósito.
3. Una vez alcanzada la temperatura establecida se coloca el sustrato sobre el baño de estaño y se espera alrededor de 1 minuto para que el sustrato alcance la temperatura del horno.
4. Se enciende la compresora de aire y se ajusta el medidor de flujo de este a 8 l/min aproximadamente.
5. Para el depósito de películas sin la adición de agua se enciende únicamente el humidificador ultrasónico que contiene a la solución del material fuente y simultáneamente se hecha andar un cronómetro.
6. Para el depósito de películas con la adición de agua se enciende de manera simultánea el humidificador ultrasónico que contiene a la solución del material fuente y el humidificador ultrasónico que contiene agua desionizada, simultáneamente se hecha andar un cronómetro.
7. Cuando sobre el sustrato se observa la presencia de la película delgada se apagan el (los) generador (es) ultrasónico (s), se cierra el flujo de aire y se detiene el cronómetro.
8. Se retira el sustrato con la película depositada para su posterior caracterización.

En este momento pueden ocurrir varias opciones: puede ocurrir que se quiera depositar nuevamente otra película a la misma temperatura, que se deposite una nueva película a una temperatura de depósito diferente, o bien que se termine el depósito de películas.

9. En el primero de los casos se repiten los pasos del 4 al 8.
10. En el segundo caso se selecciona la nueva temperatura de depósito y se espera a que el medidor de temperatura alcance esa nueva. A continuación se repiten los pasos 4 al 8.

11. Si ya no se van a depositar nuevas películas se apaga el horno y posteriormente el motor de extracción de gases residuales.

3.7 Preparación de las estructuras MOS

La preparación de estructuras MOS consiste en depositar un contacto metálico una vez que se tiene la película de óxido de aluminio depositada sobre el substrato de GaAs, es decir, se evapora un pequeño contacto metálico de Aluminio sobre la película, para así formar propiamente la estructura MOS (Metal-Oxido-Semiconductor), la cual en realidad es un capacitor de placas paralelas, en donde las placas vienen a ser el Metal (el aluminio evaporado) y el Substrato, el GaAs semiconductor, el Oxido que se encuentra entre las placas, es la película de óxido de aluminio depositada.

Se eligió aluminio como metal, debido a su *facilidad de evaporación y a su fuerte adherencia con el óxido*. La evaporación de los contactos metálicos se lleva a cabo dentro de una evaporadora a una presión entre 10^{-5} - 10^{-6} torrs. Para la evaporación térmica del aluminio se emplea una mascarilla de acero inoxidable con perforaciones circulares, la cual se pone sobre la película de óxido. Las perforaciones circulares permiten que el aluminio se adhiera a la película únicamente en esas regiones. El área de los contactos metálicos de aluminio evaporados sobre las películas fue medida mediante la técnica fotográfica. El área de estos corresponde a un valor entre 0.011-0.012 cm² aproximadamente. Durante la evaporación de aluminio se utiliza para evaporar a este un bote de tungsteno libre de sodio (grado microelectrónico). El aluminio utilizado ha sido de una alta pureza, 99.999% proporcionado por Aldrich, Co.

3.8 Equipo utilizado para la caracterización óptica, estructural y eléctrica de las películas de óxido de aluminio

Durante la caracterización óptica, estructural y eléctrica de las películas se recurrió a una gran variedad de instrumentos de caracterización, para este trabajo la mayoría de ellos localizados dentro de los laboratorios del Departamento de Física del CINVESTAV-IPN.

Se tuvo acceso a otros equipos localizados en lugares externos, tales como La Sección de Electrónica del Estado Sólido del CINVESTAV-IPN, así como el Laboratorio de Química del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. La descripción breve del equipo utilizado se da a continuación.

3.8.1 Elipsometría de una sola longitud de onda

El espesor y el índice de refracción de las películas de óxido de aluminio se determinaron en un elipsómetro de una sola longitud de onda, denominado también elipsómetro de nulos, de la marca *Gaertner*, modelo L117. Este elipsómetro emplea como fuente de luz un láser de helio-neón de 6328 Å, con una potencia de 4mW y un diámetro de haz de 1mm aproximadamente. El ángulo de incidencia puede seleccionarse entre los valores de 30, 50 y 70°, el ángulo de incidencia empleado en este trabajo fue de 70° con este elipsómetro. Los valores tanto para el índice, como para el espesor se calcularon mediante un programa diseñado por la misma marca *Gaertner*, proporcionando como datos de entrada las lecturas de los ángulos para el analizador y polarizador que hacen que la señal detectada sea aproximadamente nula. Este programa hace uso de las propiedades ópticas del sustrato de arseniuro de galio, las cuales son: 3.856 y -0.196, para el índice de refracción y coeficiente de extinción respectivamente.

3.8.2 Microscopía de Fuerza Atómica y de Barrido

La caracterización estructural de las películas de óxido de aluminio se llevó a cabo en un microscopio de fuerza atómica de la marca *Scientific Park Instruments* modelo *AutoProbe-CP* con scanner de 10 µm y sistema ScannerMaster de autocalibración. El microscopio emplea puntas cónicas de nitruro de silicio de 0.6 µm de altura y radio de curvatura de 100Å, con cantilevers de 100 µm de largo, contruidos también de nitruro de silicio y metalizado reflejante de oro. El microscopio se encuentra controlado a través de una interfase múltiple con una computadora *DX* de 60 MHz. Para la observación de las muestras en el microscopio de fuerza atómica estas se

pegaron sobre discos metálicos de 1 cm de diámetro aproximadamente. Este disco, sujetando a la muestra muy rígidamente se colocó sobre el scanner piezoeléctrico del microscopio, el cual es el que ejecuta los barridos.

Se empleó también un microscopio electrónico de barrido de la marca *JEOL* y modelo *JSM-6300*, que opera a un voltaje máximo de 30 KV y proporciona amplificaciones de hasta 300000X. Este microscopio electrónico tiene como accesorio un detector (de estado sólido) de energía dispersiva de rayos X, *EDS* con el cual se permiten hacer análisis químico de las muestras que son observadas. Este sistema de análisis químico es de la marca *NORAN* controlado a través de una interfase con una computadora que emplea el software *voyager II*.

3.8.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Un espectrofotómetro de Uv-vis de doble haz modelo Shimadzu 260 con rango espectral de 200-900nm, fue utilizado en las medidas de Ultravioleta-visible.

3.8.4 Corriente-Voltaje y Capacitancia-Voltaje

El equipo experimental empleado en la caracterización eléctrica para medidas de corriente contra voltaje es ilustrado en las figura 3.8a y para capacitancia contra voltaje en la figura 3.8b. Para llevar a cabo medidas de I-V se utiliza una fuente de voltaje 230 de la marca Keithley, el cual proporciona un voltaje en dc entre un intervalo de 100mV a 100V, un electrómetro 617 de la misma marca, con un intervalo de medición de corriente desde 2pA hasta 20mA. Ambos instrumentos son programables a través de una interfase IEEE-488 con una computadora personal, desde la cual se controlan las condiciones de la rampa de voltaje. La aplicación del voltaje a la muestra (la estructura MOS) se hace a través de un manipulador con una aguja como punta de prueba. La muestra, junto con la punta de prueba se encuentran dentro de una caja negra metálica aterrizada, la cual funciona como una jaula de Faraday y permite la medición de pequeñas corrientes. Las rampas de voltaje empleadas ahora en este trabajo para la caracterización eléctrica fue siempre la misma y consistió de una rampa triangular con una tasa de 0.5V/s. Para lograr un buen contacto óhmico con el semiconductor se untó sobre la parte posterior del substrato de GaAs una aleación de indio-galio.

Para llevar a cabo las medidas de C-V se utilizó el arreglo experimental mostrado en la figura 3.8b. Este consiste de una fuente de

voltaje modelo 230-1 de la marca Keithley, el cual proporciona un voltaje en dc hasta $\pm 100V$ y controla la frecuencia de operación del acoplador de entrada remoto modelo 5951. Un analizador de C-V modelo 590, el cual proporciona una señal de prueba de 100KHz ó 1MHz y mide la capacitancia y conductancia cuando se hacen medidas en alta frecuencia o medidas de C-V simultáneas. Un medidor de C-V modelo 595, el cual mide la capacitancia en baja frecuencia y también proporciona un voltaje de $\pm 20V$ como máximo para medidas simultáneas de C-V en alta y baja frecuencia. Un acoplador de entrada remoto que conecta las entradas de los modelos 590 y 595 al dispositivo bajo estudio (la estructura MOS). Este acoplador contiene circuitos cuya función es minimizar la interacción entre las medidas en alta y en baja frecuencia.

Finalmente, se tiene una computadora personal que permite y controla todos los instrumentos a través de una interfase IEEE-488, procesa los datos y permite el gráfico de los resultados. En las medidas de C-V, para las películas de óxido de aluminio se utilizaron rampas de barrido de 100 mV/s aproximadamente.

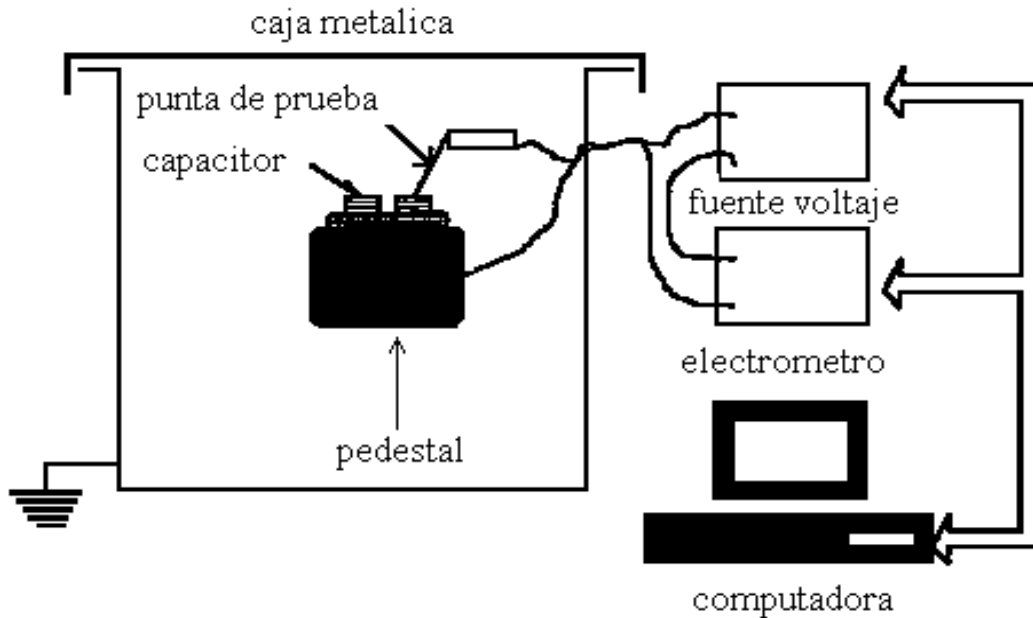


Figura 3.8a
Equipo usado en la caracterización corriente-voltaje

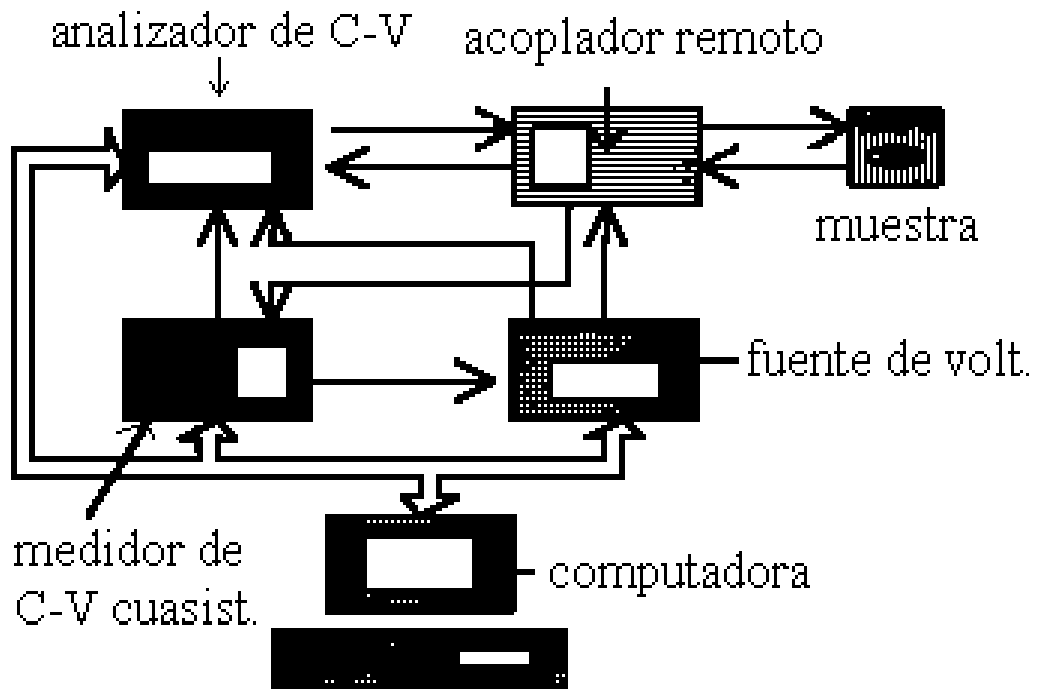


Figura 3.8b
Equipo usado en la caracterización capacitancia-voltaje

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1 Elipsometría de una sola longitud de onda

A continuación se muestran los resultados del índice de refracción de las películas de óxido de aluminio determinados por elipsometría a 633 nm.

En la figura 4.1a se muestran resultados del índice de refracción n , para las películas que fueron depositadas de 300 a 600°C para la concentración trabajada que fue de 3 gramos de acetilacetonato de aluminio en 100 mL de dimetilformamida, el substrato de GaAs usado fue tipo-p bajo dopaje. En la figura se muestra que el índice de refracción es de 1.58 en 300°C, y de 1.62 en 450°C que es donde tiene un máximo y luego tiende a disminuir, en 450°C se aproxima a un índice cercano a 1.64, el cual es consistente con un óxido amorfo de buena calidad.

En la figura 4.1b se muestra el comportamiento del índice de refracción en función de la temperatura de depósito. Aquí se observa que el índice es cercano nuevamente a 1.64 para una temperatura de 500°C, esto muestra nuevamente que sigue siendo consistente con un óxido de buena calidad, aquí el óxido de aluminio fue depositado sobre GaAs tipo-p, alto dopaje.

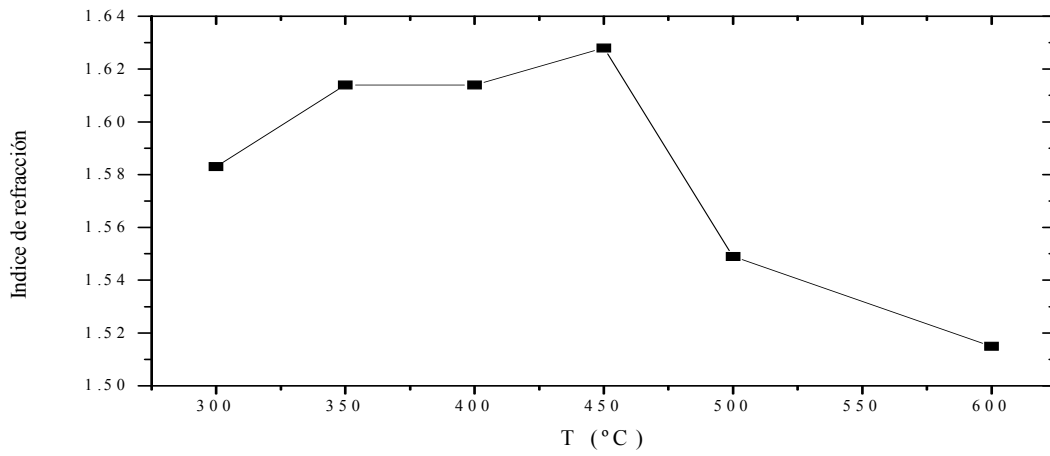


Figura 4.1a

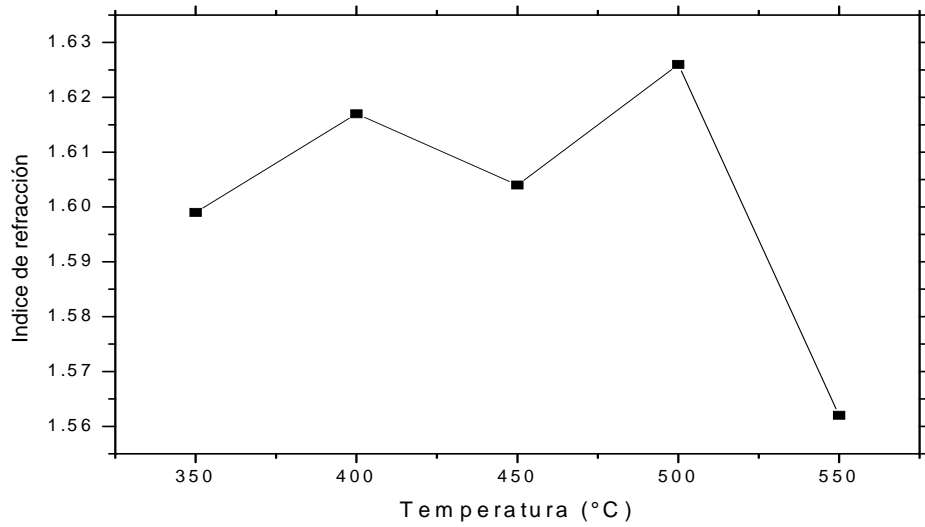


Figura 4.1b

Figura 4.1a Índice de refracción de las películas de óxido de aluminio depositadas contra la temperatura de depósito de 300°C a 600°C, y Figura 4.1b, donde se muestra el Índice de refracción contra la temperatura de depósito de las películas de óxido de aluminio sobre GaAs de 350°C a 550°C

4.2 Composición química por EDS

Se muestran a continuación resultados de la razón atómica en función de la temperatura de depósito para las películas depositadas, sobre GaAs de bajo dopaje.

En la figura 4.2a se muestra la razón atómica de las películas de óxido de aluminio en función de la temperatura de depósito, en la que se observa que para las películas depositadas a una temperatura de 350°C la estequiometría es muy cercana al óxido de aluminio estequiométrico, es decir a la razón oxígeno-aluminio de 1.5.

Con la finalidad de mejorar las propiedades de las películas, se hizo un tratamiento químico con sulfuro de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}]$, esto se hizo ya que para muestras de GaAs alto dopaje sin tratamiento no medía capacitancia contra voltaje (C-V), y cuando se les hizo el tratamiento ya fue posible medir C-V, en la figura 4.2b se muestra los resultados de la razón atómica para las películas depositadas con éste tratamiento como función de la temperatura. La razón atómica es cercana a la ideal a una temperatura de 450°C y luego tiende a disminuir, en las gráfica 4.2b mencionada no se hizo el depósito de las temperaturas como se observa en 4.2a, ya que lo que se quería era ver la reproducibilidad de la parte eléctrica, la cual se obtuvo con el tratamiento mencionado.

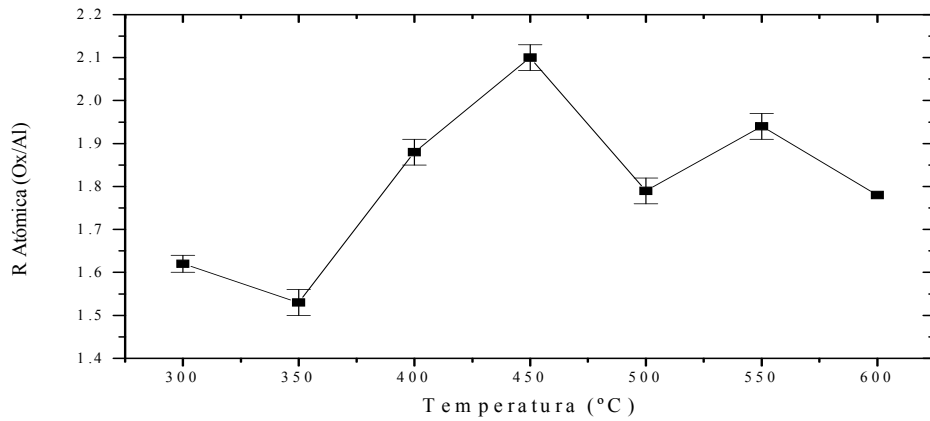


Figura 4.2a

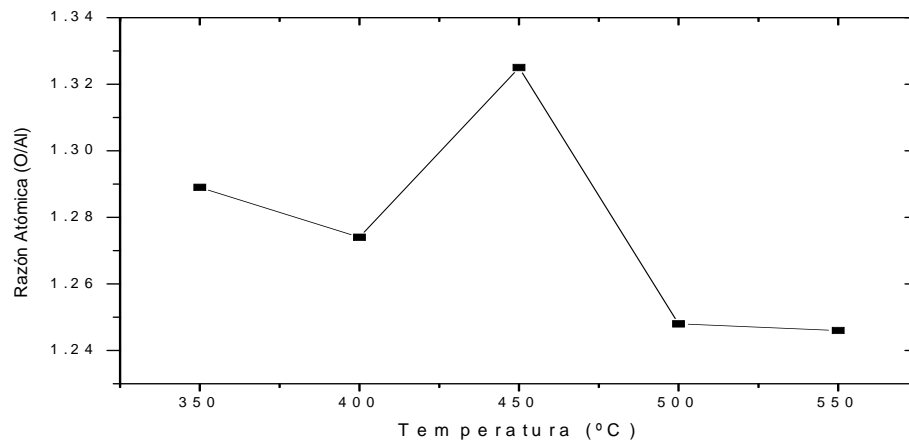


Figura 4.2b

Fig. 4.2 Razón atómica como función de la temperatura de depósito de las películas de óxido de aluminio, Figura 4.2b Razón atómica contra la temperatura de depósito de las películas de óxido de aluminio sobre GaAs

En las siguientes figuras se muestra la tasa de depósito como función de la temperatura para las películas depositadas sobre GaAs tipo-p, baja y alta densidad.

En la figura 4.2c se muestra la tasa de depósito como función de la temperatura, la cual se calcula con el espesor de cada muestra dividido entre el tiempo de depósito de cada una de las muestras, la temperatura de depósito fue de 300°C a 600°C para películas depositadas sobre substratos de GaAs tipo-p baja densidad. En la gráfica se observa que la tasa de depósito aumenta conforme aumenta la temperatura de depósito.

En la siguiente figura 4.2d, se observa una tendencia creciente de la tasa de depósito similar a obtenida en la gráfica 4.2c, para películas depositadas sobre GaAs tipo-p, alta densidad, en esta gráfica la temperatura de depósito fue de 350°C a 550°C, aunque la tendencia es similar en ambas gráficas, para tener una información más precisa acerca de la tasa de depósito como función de la temperatura, pudiera ser necesario hacer otros estudios adicionales.

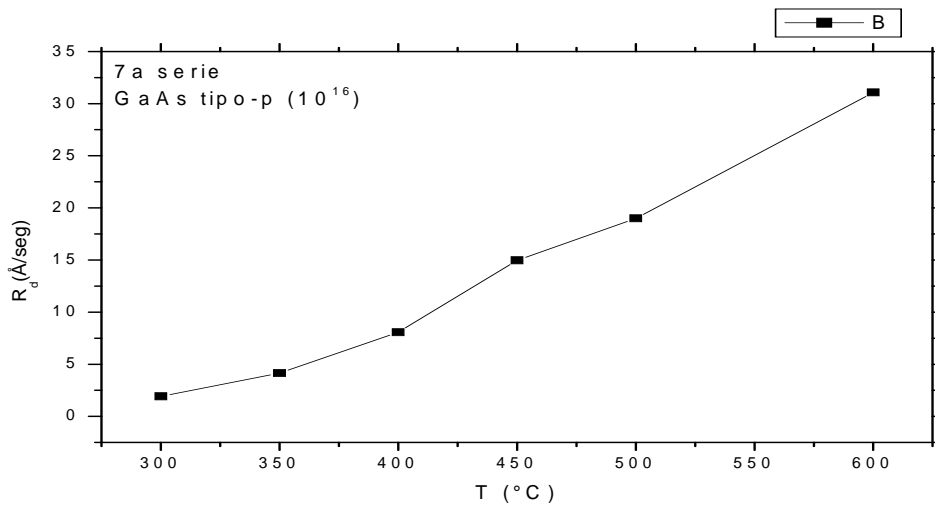


Figura 4.2c

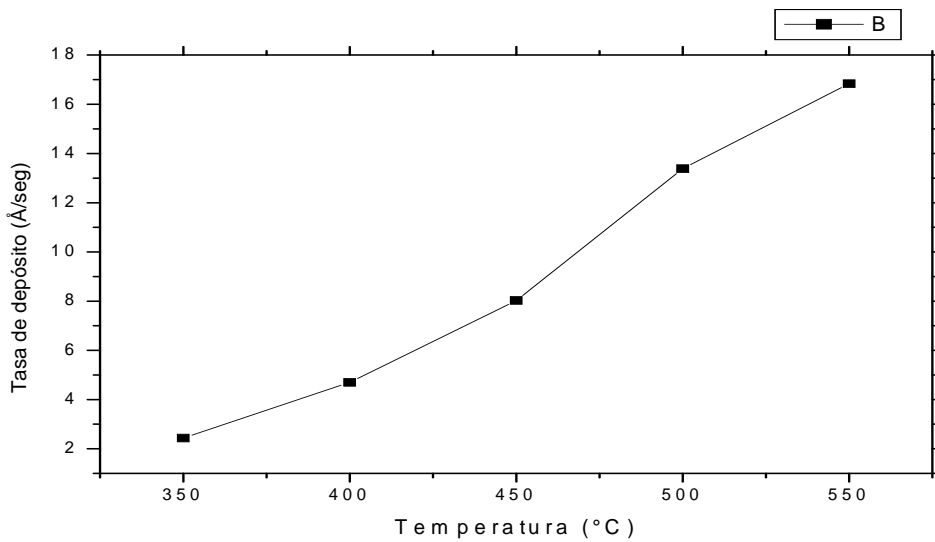


Figura 4.2d

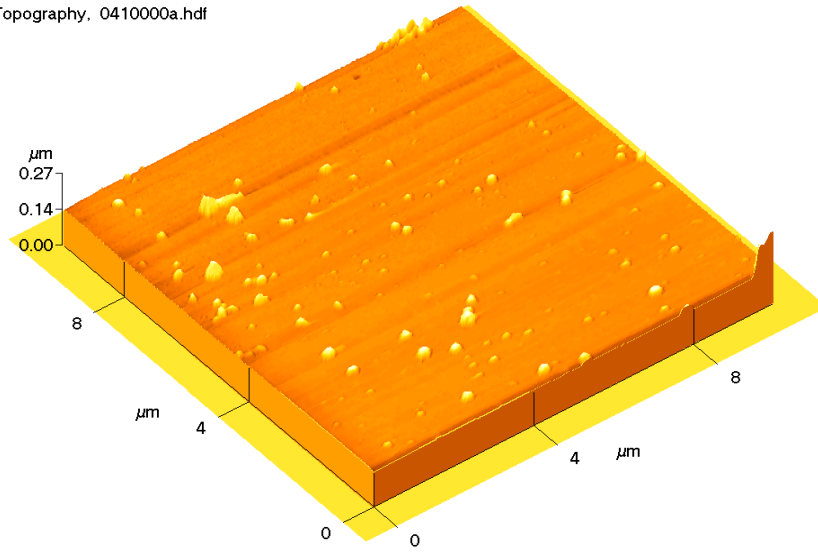
Figura 4.2c Muestra la razón de depósito contra temperatura para películas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$ baja densidad, y Figura 4.2d muestra la razón de depósito contra temperatura de las películas de óxido de aluminio sobre GaAs tipo-p alta densidad

4.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las siguientes imágenes muestran la morfología superficial de las muestras depositadas sobre GaAs tipo-p de baja y alta densidad por microscopía de fuerza atómica para la concentración trabajada, para la temperatura de 400°C.

La imagen 4.3a muestra a una muestra depositada a la temperatura mencionada con un barrido de $100\mu\text{m}^2$ hecho por AFM, en la imagen se observan pequeños defectos en forma de montaña las cuales se deben a la sublimación del As, como se menciona en la literatura [101].

400 °C P
Topography, 0410000a.hdf



T=400°C 5.28seg
0723S014.hdf

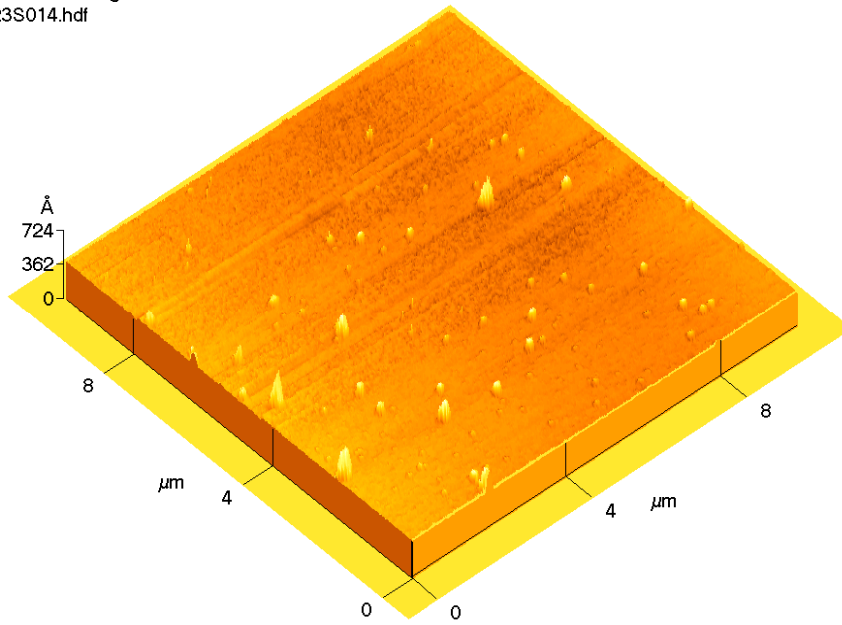


Imagen 4.3a
Morfología superficial de dos muestras depositadas a 400°C sobre GaAs tipo – p
bajo y alto dopaje respectivamente

4.4 Espectroscopia de Ultravioleta-visible

Los resultados de espectroscopia de UV-vis se llevaron a cabo para determinar el bandgap óptico de las películas de óxido de aluminio depositadas.

Para la determinación del bandgap óptico fue necesario llevar a cabo el depósito de la película sobre un sustrato de cuarzo. La figura 4.4a muestra un espectro de ultravioleta-visible para la película a la concentración trabajada. En la figura se gráfica en una primera aproximación, el cuadrado de la densidad óptica por la energía de la onda electromagnética como función de la energía, y la mejor línea recta que ajusta la región inclinada da lugar a un corte sobre el eje de las energías en 5.66 eV. Esta línea recta se muestra también en la misma figura. El promedio general del bandgap óptico en estas muestras depositadas a 400°C es de (5.70 ± 0.05) eV.

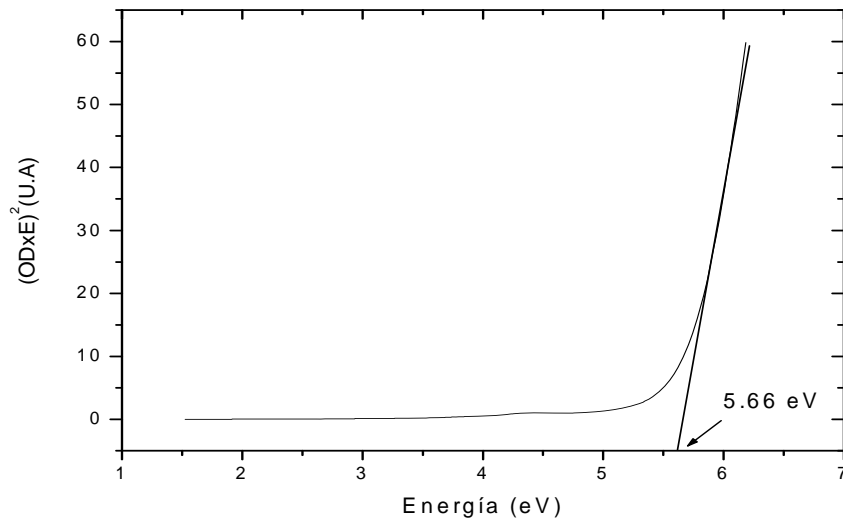


Figura 4.4a
Espectro de Uv-Vis para una película depositada a 400°C con 3 gramos de $Al(acac)_3$.

4.5 La caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica consistió en llevar a cabo medidas de corriente contra voltaje (I-V) y de capacitancia contra voltaje (C-V) en las estructuras MOS (Metal-Oxido-Semiconductor) formadas con las películas de óxido de aluminio depositadas. Para esta finalidad se consideraron todos los conjuntos de muestras. Estructuras MOS se formaron con películas depositadas desde 300 hasta 600°C con la concentración trabajada que fue de 3 grs de Al(acac)₃. De todas estas muestras se presentan resultados de las depositadas a 400°C con la adición de agua para las medidas de C-V, sobre GaAs tipo-p baja y alta densidad respectivamente, así como su densidad de estados de interfase.

Las figuras 4.5a - e respectivamente, muestran curvas representativas de capacitancia en alta y baja frecuencia como función del voltaje aplicado al contacto de aluminio a la temperatura de 400°C, y se muestran también las curvas de densidad de estados de interfase como función de la energía en la banda prohibida del arseniuro de galio correspondientes a las curvas de C-V.

También las figuras 4.5f-g muestran resultados de curvas de capacitancia contra voltaje (C-V) en alta y baja frecuencia como función del voltaje aplicado al contacto metálico, así como sus curvas respectivas de densidad de estados de interfaz como función del gap del arseniuro de galio (GaAs), para películas de óxido de aluminio depositadas sobre GaAs tipo-p, alta densidad. Para todas las gráficas la densidad de estados de interfase resultó del orden de 10^{12} y 10^{13} ($1/\text{cm}^2\text{-eV}$), un análisis más detallado de las curvas se hace en la discusión.

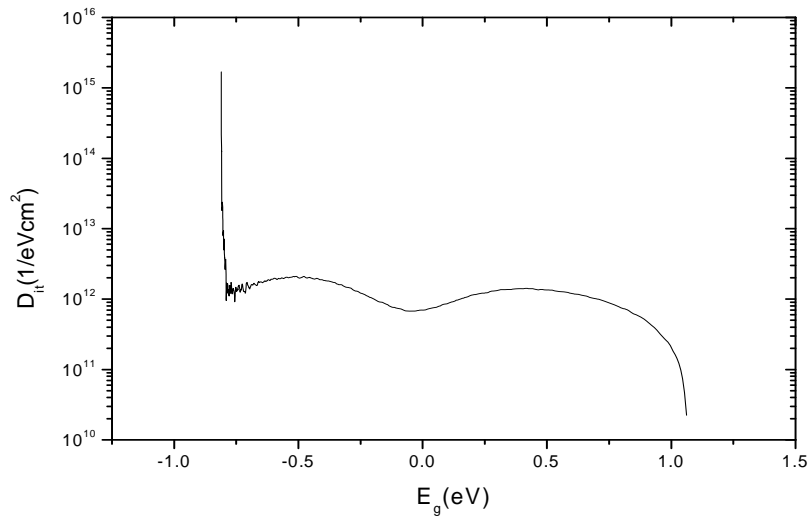
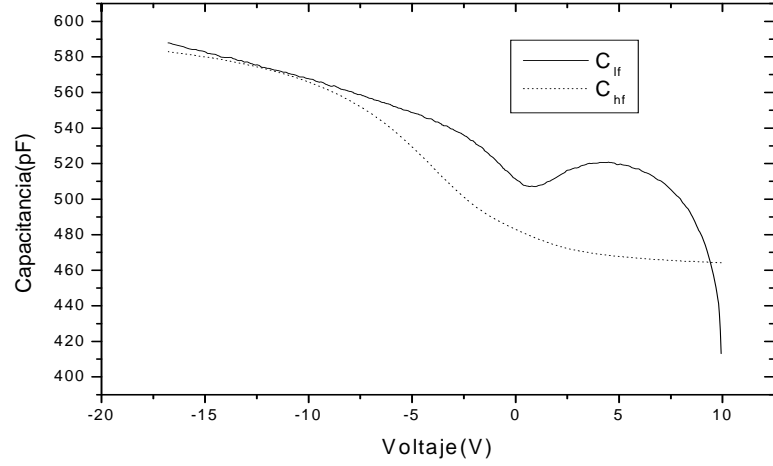


Figura 4.5a
 Curvas de C-V en alta frecuencia (línea punteada), cuasiestática (línea continua) para una estructura MOS formada con una película depositada con 3 gramos de $Al(acac)_3$ a $400^\circ C$ con la adición de agua, y curva de densidad de estados de interfaz extraída de las curvas de capacitancia contra voltaje para la misma película.

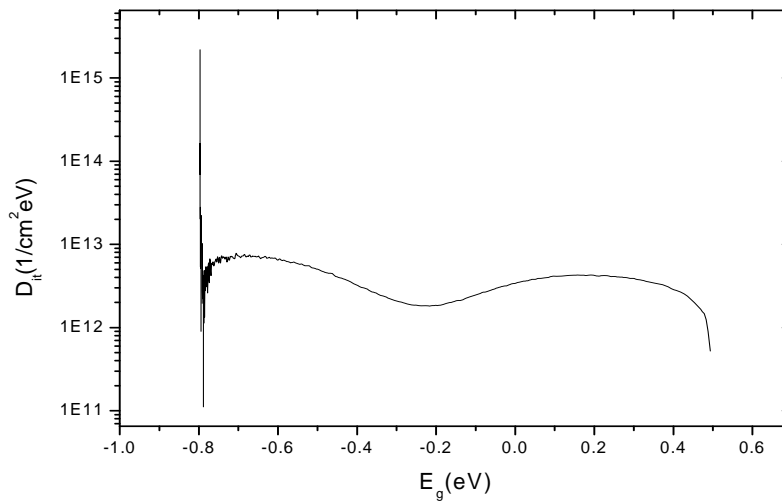
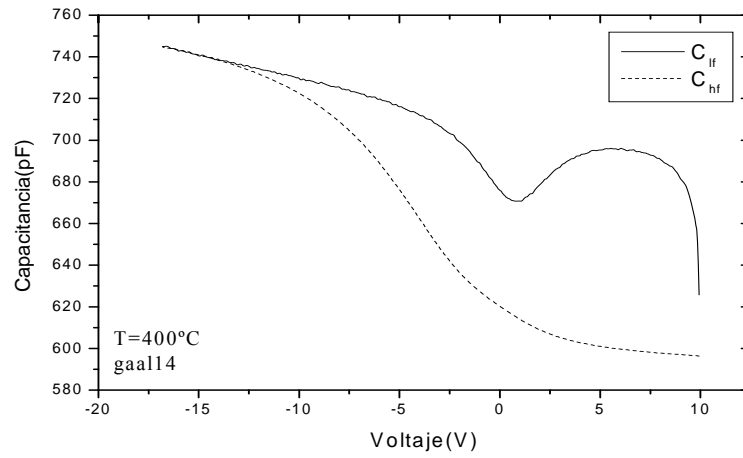


Figura 4.5b

Curvas de C-V en alta frecuencia (línea punteada), cuasiestática (línea continua) para una estructura MOS formada con una película de una muestra con la misma molaridad a 400°C, y también con la adición de agua, y curva de densidad de estados de interfaz como función del gap del GaAs, extraída de las curvas de C-V anteriores.

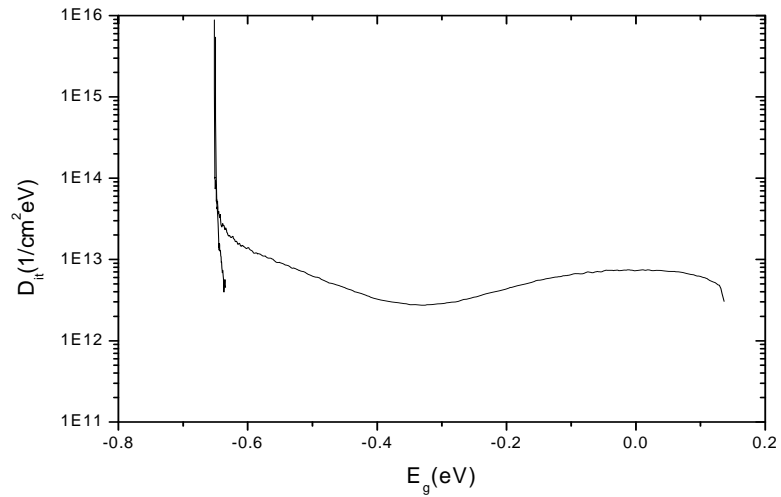
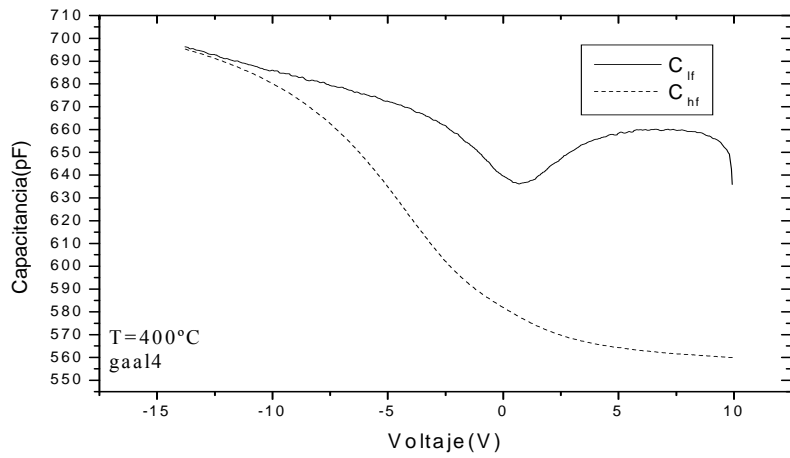


Figura 4.5c

Curvas de C-V en alta frecuencia (línea punteada) y cuasiestática (línea continua) como función del voltaje compuerta aplicado a una estructura MOS formada con una película depositada para la misma concentración, a la temperatura de 400°C con la adición de agua durante el depósito, y curva de densidad de estados de interfaz como función del gap del semiconductor usado (GaAs), extraída de las curvas de C-V anteriores.

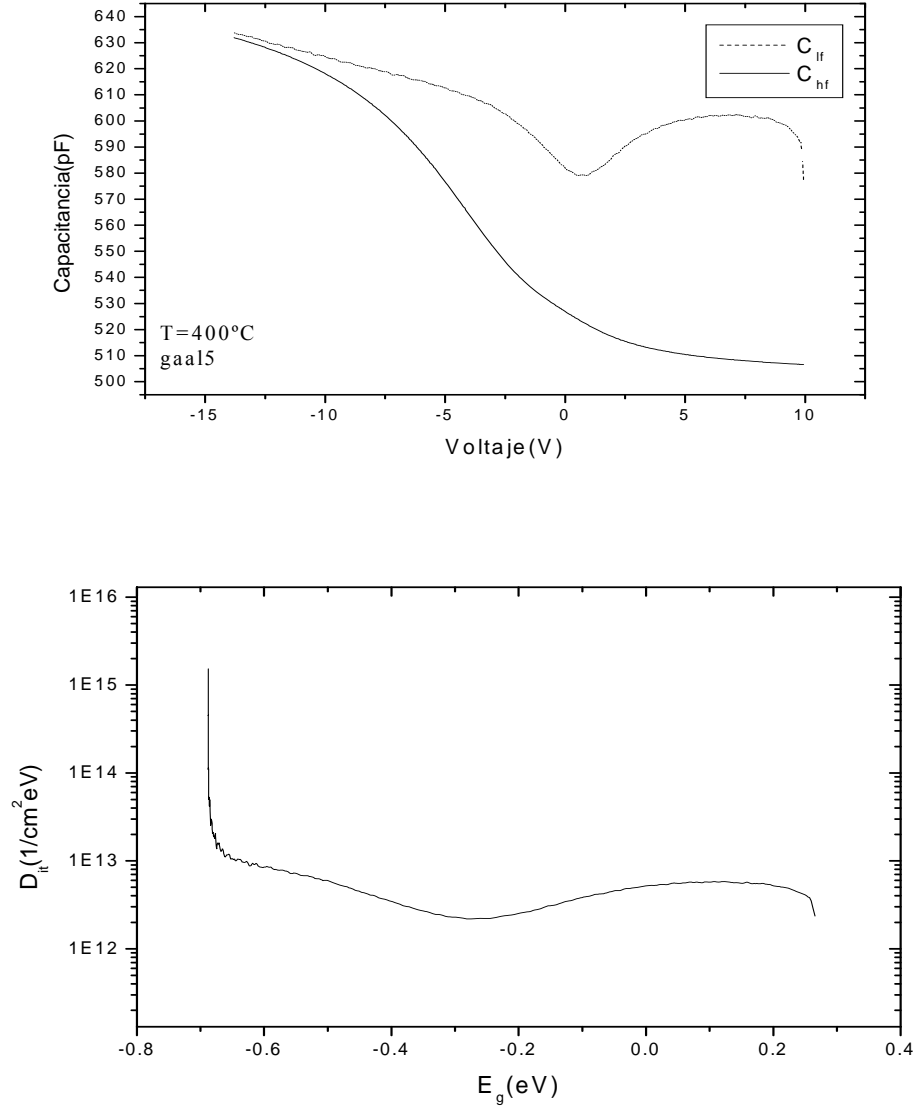


Figura 4.5d

Curvas de C-V en alta frecuencia (línea continua) y cuasiestática (línea punteada) para una película de una muestra depositada a 400°C, con la adición de agua, la estructura MOS formada fue a la misma concentración de 3 gramos de acetilacetato de aluminio, y la curva de densidad de estados de interfaz como función del gap del GaAs, correspondiente a las curvas de C-V.

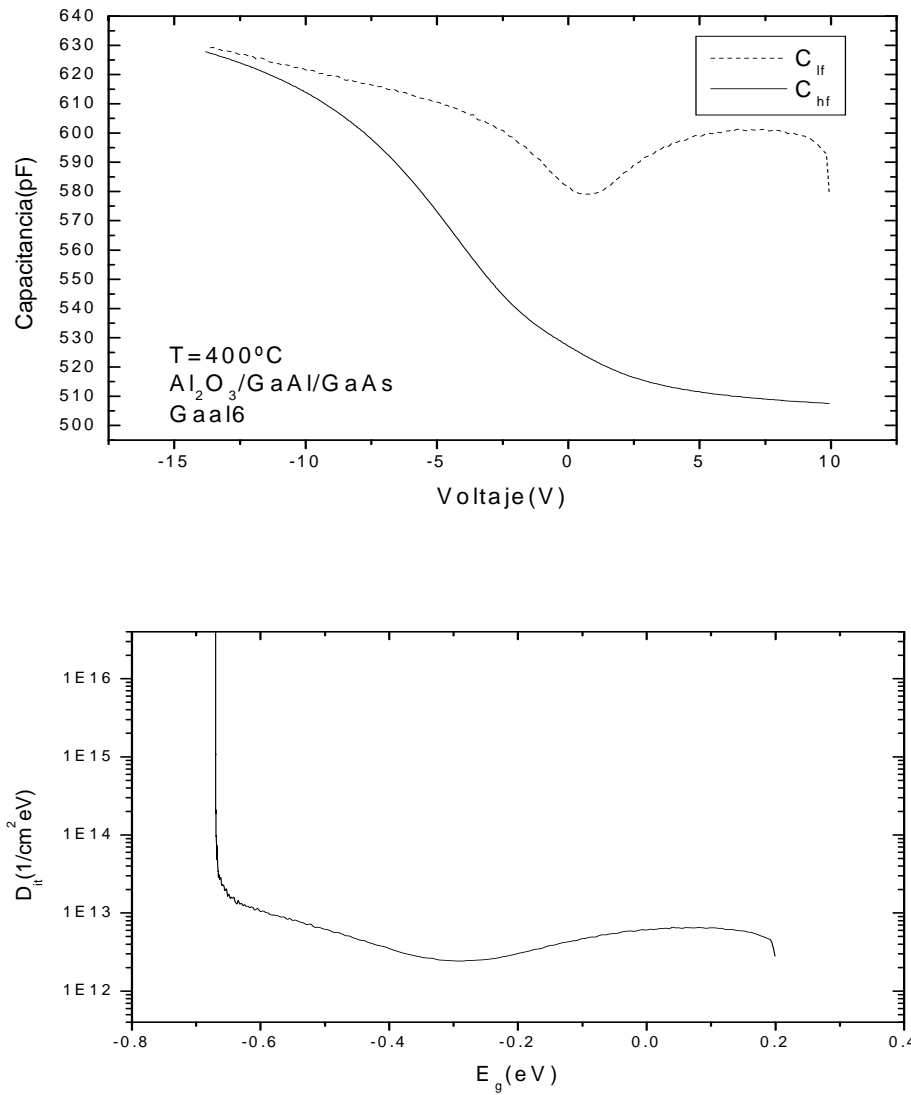


Figura 4.5e

Curvas de C-V en alta frecuencia (línea continua), cuasiestática (línea punteada) para una estructura MOS formada por una película depositada con la misma concentración, a una temperatura de 400°C con la adición de agua, y curva de densidad de estados de interfaz como función del gap del semiconductor (GaAs), extraída de las curvas de C-V anteriores.

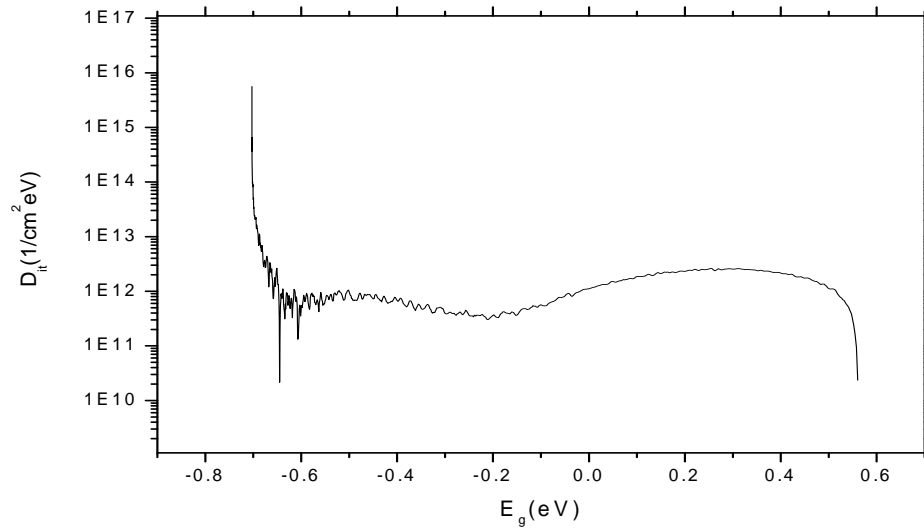
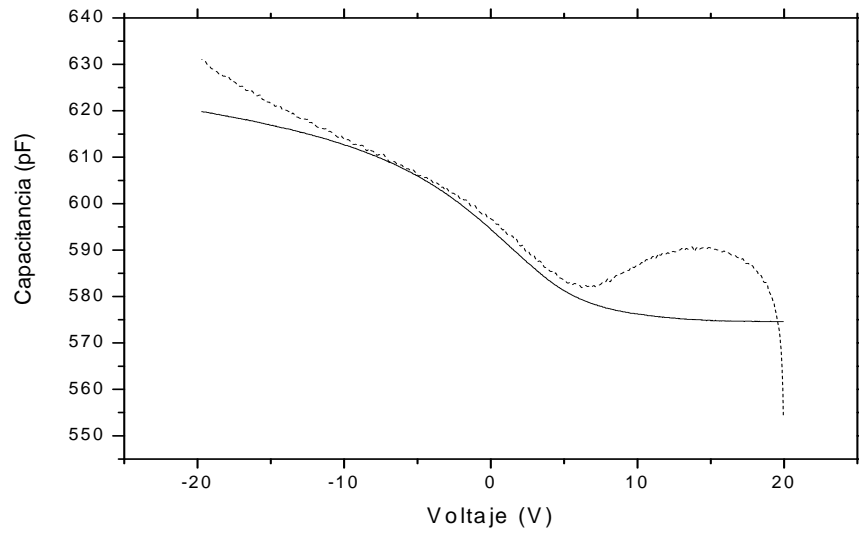


Figura 4.5f

Curvas de C-V en alta frecuencia (línea continua), cuasiestática (línea punteada) para una estructura MOS formada con una película con la misma concentración, a una temperatura de 400°C con la adición de agua, y curva de densidad de estados de interfaz como función del gap del GaAs (D_{it}).

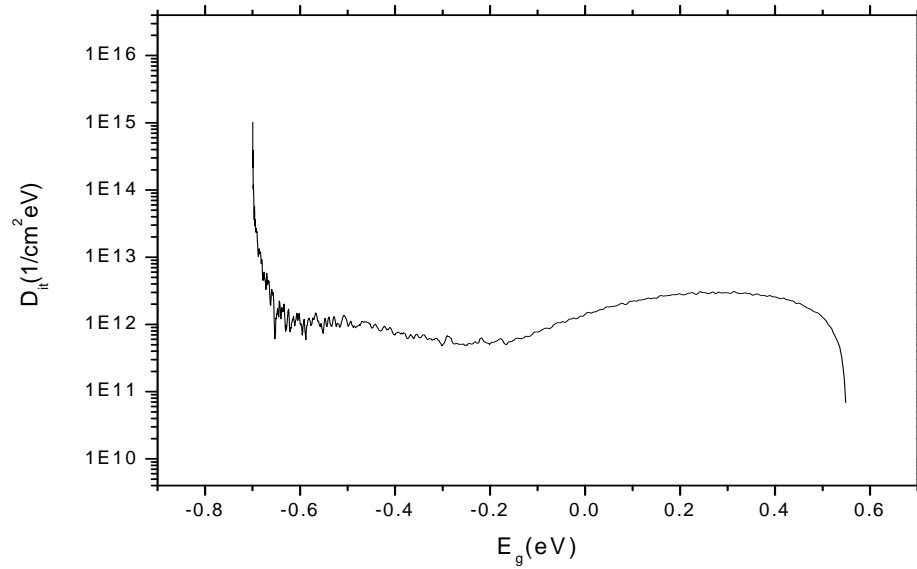
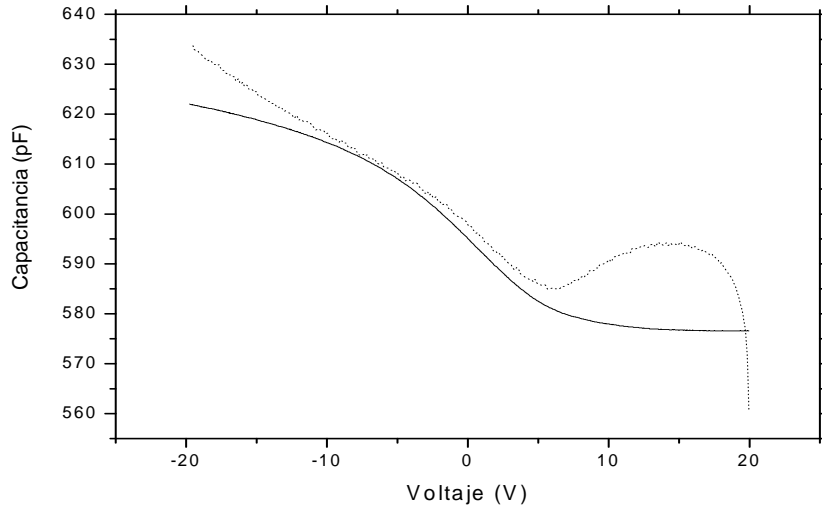
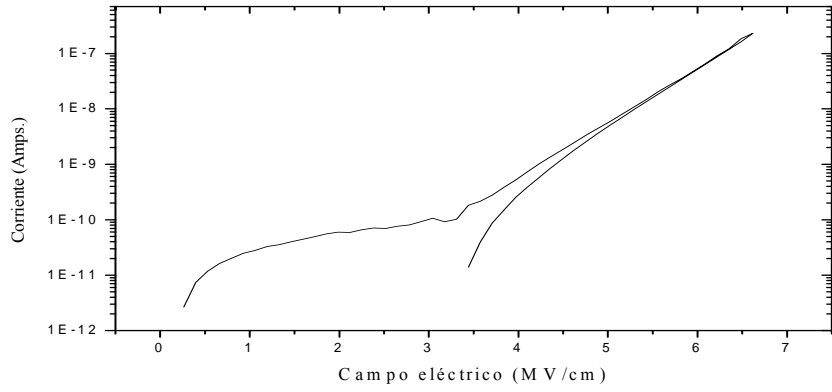


Figura 4.5g
 Curvas de C-V en alta frecuencia (línea continua) y cuasiestática (línea punteada) para una estructura MOS, depositada a una temperatura de 400°C con la adición de agua y la misma concentración, y curva de densidad de estados de interfaz como función del gap del GaAs extraída de las curvas de C-V.

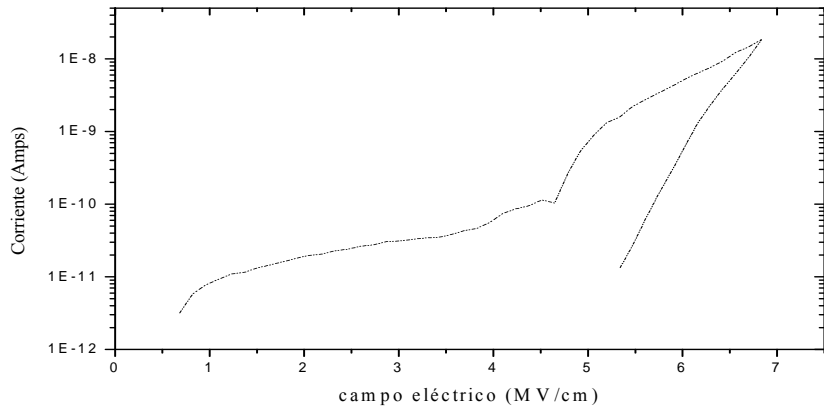
En esta sección se muestra la parte correspondiente a las medidas dieléctricas de corriente contra voltaje (I-V). Las figuras siguientes: 4.5h y 4.5i muestran la densidad de corriente contra el campo eléctrico de muestras depositadas a 300°C, 350°C, 400°C, 500°C y 600°C respectivamente.

Las propiedades eléctricas del volumen del óxido (Q_{ot}) y su resistencia a la ruptura dieléctrica se estudiaron mediante medidas de corriente contra voltaje (I-V). El comportamiento electrónico de la interfase GaAs/Al₂O₃ (Q_{ot} y Q_f) se evaluó a través de medidas de capacitancia (a 1 MHz) contra voltaje rampa en V/s. Mencionamos que para la parte dieléctrica si hubo buenos resultados para todas las temperaturas trabajadas.

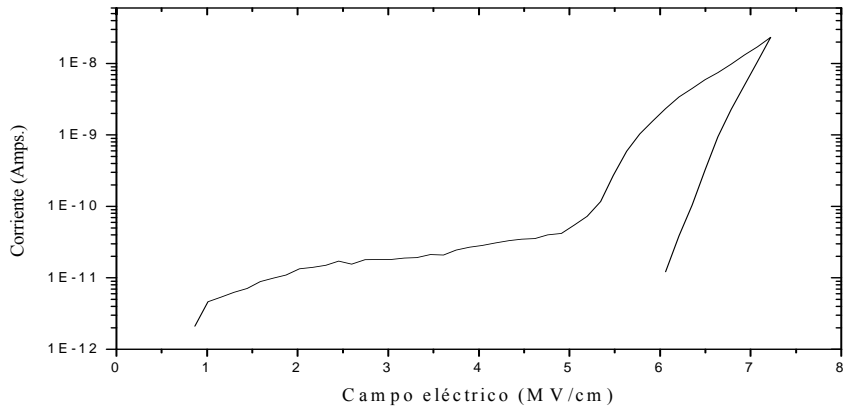
Todas las medidas fueron obtenidas mediante la aplicación de una rampa triangular de voltaje con una tasa de $dV/dt = 100mV/s$. Como se observa en las figuras 4.5h-j respectivamente, en ellas se observa que las muestras soportan campos eléctricos mayores a 5MV/cm sin ocurrir rompimiento dieléctrico, también de estas curvas se hace un análisis más detallado en la discusión del trabajo.



i.



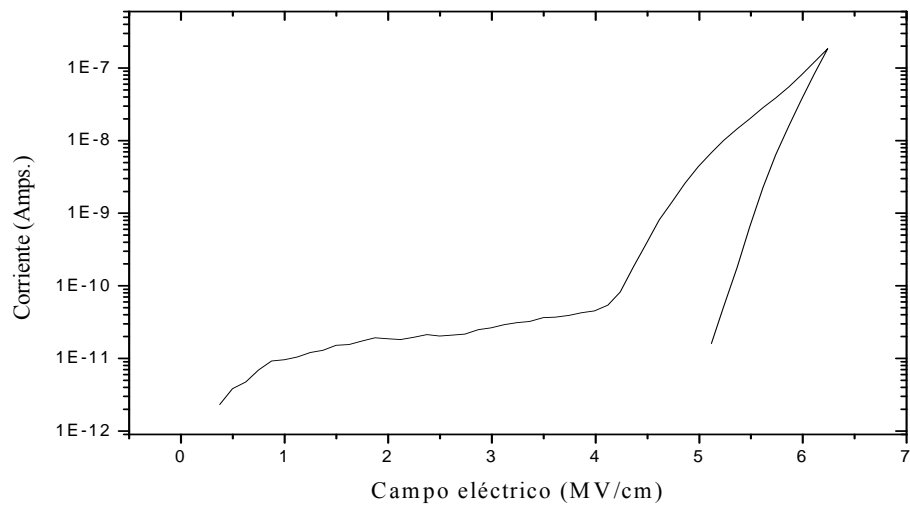
ii.



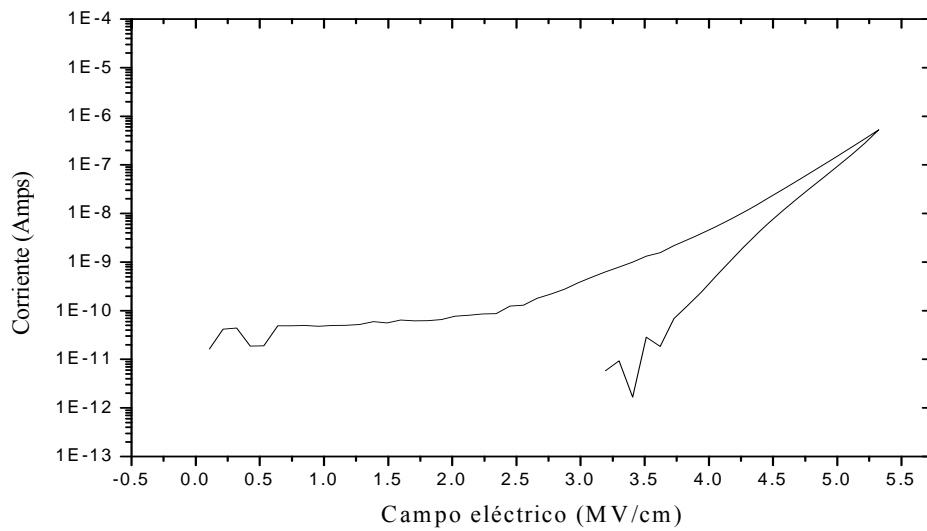
iii.

Figura 4.5h

Las curvas muestran la densidad de corriente contra el campo eléctrico, para una película de óxido de aluminio depositada sobre GaAs tipo-p baja densidad, a una temperatura de 300°C, 350°C y 400°C respectivamente con la adición de agua.



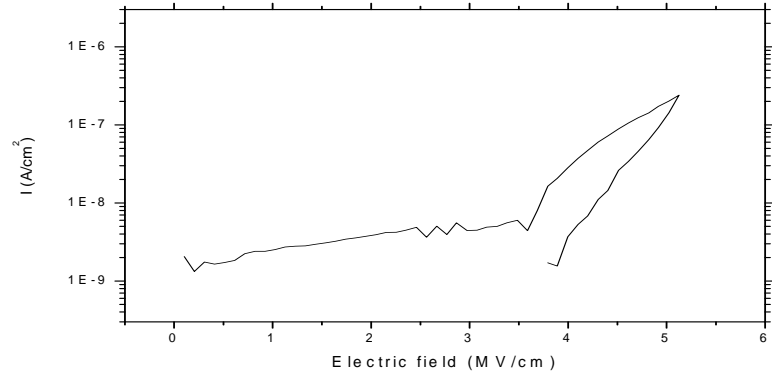
i



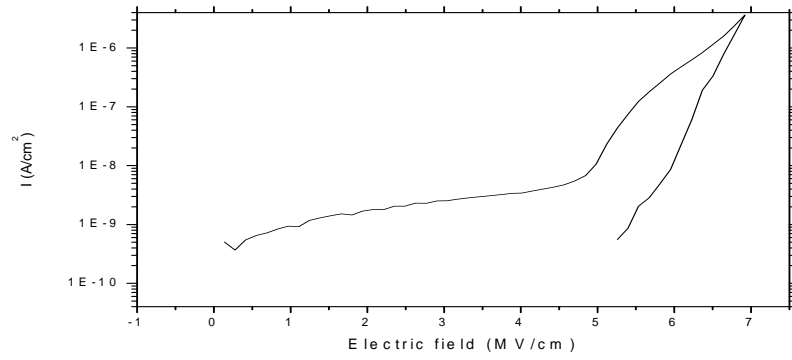
ii

Figura 4.5i

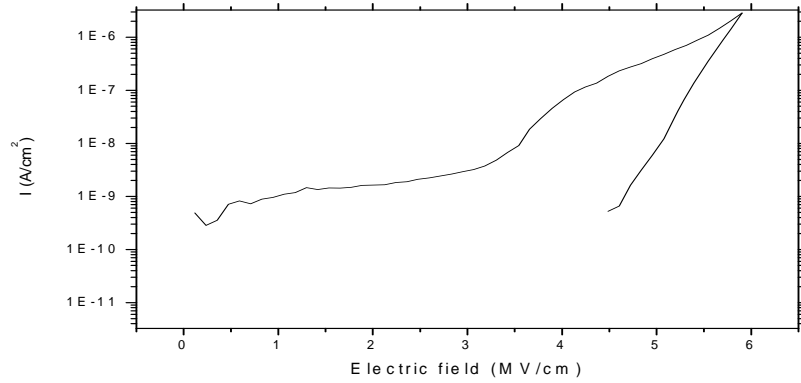
Curvas de densidad de corriente contra campo eléctrico, para películas depositadas sobre GaAs tipo-p baja densidad, y con la adición de agua a temperaturas de 500°C y 600°C.



i



ii



iii

Figura 4.5j

Curvas de densidad de corriente contra campo eléctrico, para películas depositadas a 350°C, 500°C y 550°C, sobre GaAs tipo-p alta densidad con adición de agua.

CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN

Como hemos comentado, la técnica de rocío pirolítico ultrasónico es una técnica que no requiere de vacío para el depósito de películas delgadas, por esto, tiene una gran importancia en nuestro trabajo, además de ser una técnica barata.

Por esta técnica logramos obtener resultados comparables a resultados que se han obtenido por técnicas donde se requieren altos vacíos, por ejemplo, la técnica de Depósito de Vapores Químicos Asistidos por Plasma (PECVD, por sus siglas en inglés), entre otras.

Elipsometría

Como un aspecto importante debe mencionarse que aún cuando el índice de refracción es una propiedad intrínseca, es decir, no depende del espesor de la película, es recomendable que las películas no sean demasiado delgadas, pues en este caso puede haber errores importantes en las medidas del índice de refracción. En las medidas elipsométricas se supone que todas las interfaces son idealmente planas, sin embargo, en la literatura se ha reportado que para películas muy delgadas ($< 200 \text{ \AA}$) esta aproximación falla debido a que la rugosidad de las interfaces se vuelve significativa en relación al espesor de la película.

Independientemente de esto, el comportamiento de las ecuaciones elipsométricas es tal que para espesores pequeños, ligeras variaciones (una décima de grado) en los ángulos medidos para el polarizador y el analizador, conducen a fuertes variaciones en los calculados para el índice de refracción. Espesores razonables y adecuados para evitar los problemas antes mencionados son entre 800 \AA y 1200 \AA .

Por sus ventajas la elipsometría se ha convertido, en la técnica más común en la industria de semiconductores para medir espesores y constantes ópticas de las películas delgadas utilizadas. Actualmente existen en el mercado una gran diversidad de elipsómetros y programas diseñados para casos muy específicos de combinaciones de películas aislantes y semiconductores.

La determinación precisa del índice de refracción es muy importante porque este parámetro es sensiblemente influenciado por la composición química, densidad y estequiometría de películas dieléctricas.

El valor del índice de refracción del dióxido de silicio (SiO_2) crecido por oxidación térmica del silicio es $n = 1.46$. Valores de índices de refracción

menores que este, para otros óxidos de silicio sin impurezas, generalmente son indicativos de una baja densidad en las películas.

Por ejemplo, se ha reportado que cuando la densidad del SiO₂ puro, varía de 2.0 a 2.2 g/cm³, n aumenta desde 1.42 hasta 1.46. Este resultado indica que a mayor densidad, mayor es el índice de refracción, lo cual es consistente con la ecuación $\rho = k_1(n-1)$ (donde ρ es la densidad, $k = 4.784$ y n es el índice de refracción) que relaciona la densidad con el índice de refracción. Debe notarse que la mejor densidad para el SiO₂ amorfo y puro (2.2 g/cm³), corresponde al índice de refracción de 1.46. Un índice de refracción mayor que 1.46 generalmente significa que el óxido de silicio está fuera de estequiometría.

En nuestro trabajo, se depositaron series de muestras con una dimensión de aproximadamente 1 cm², y se hicieron medidas del índice de refracción desde 5 hasta diez lugares distintos de cada una de las muestras, y de éstas se calculó, tanto el índice de refracción como el espesor de cada muestra.

Obtuvimos que las películas de óxido de aluminio depositadas sobre arseniuro de galio (GaAs tipo-p, bajo dopaje), a la temperatura de 300°C muestran un índice de refracción del orden de 1.58 con tendencia a aumentar conforme aumenta la temperatura de depósito, y a 450°C se obtiene el valor más alto, el cual es cercano a 1.63 y luego tiende a disminuir, mencionamos que el valor de 1.66 se ha obtenido para películas de óxido de aluminio depositadas sobre silicio, lo cual indica que se obtienen películas con índice de refracción menor a las del sistema Al₂O₃/Si, la tendencia a disminuir del índice de refracción se ha explicado que quizá sea debido a que a temperaturas altas el disolvente se evapora y de aquí que las películas sean menos densas a estas temperaturas, este tipo de comportamiento se observa en la figura 4.1a, el cual es similar también cuando el óxido de aluminio se deposita sobre silicio.

Para películas depositadas sobre GaAs tipo-p, alto dopaje, a la temperatura de 350°C, tienen un índice de refracción cercano a 1.60 y luego tiende a disminuir conforme aumenta la temperatura, luego para una temperatura de 500°C tienen un índice de refracción cercano a 1.63 y luego tiende a disminuir en función de la temperatura de depósito, este comportamiento se muestra en la figura 4.1b.

Composición química por EDS

Para la caracterización estructural de las películas de óxido de aluminio se hizo la estimación de la composición química relativa de las películas, la cual se llevó a cabo por medio de espectroscopia de rayos X dispersados (EDS). Debido a los inconvenientes que se presentan cuando se tiene un sistema *película delgada-substrato*, en la estimación de la composición química relativa, el primer punto fue establecer el voltaje de aceleración del microscopio de barrido, adecuado para llevar a cabo esta tarea.

Se hicieron simulaciones del haz electrónico al sistema *película-substrato* (Si), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ con un espesor de 1000 Å de la película y se hace incidir un haz de electrones de 10 y 5 KeV, respectivamente. En esta simulación la película del óxido es normal a la dirección del haz y se consideró que este haz de electrones incide por un lapso de 10 segundos. Estas simulaciones permiten decir que, para lograr que el volumen de interacción del haz electrónico se encuentre fundamentalmente dentro de la película de óxido de aluminio, la energía del haz electrónico para llevar a cabo los análisis de la composición química relativa de las películas debe ajustarse por debajo de los 5 KeV, pero con una energía superior a la de los rayos X de las líneas $k\alpha_1$ de los elementos de oxígeno y aluminio, las cuales son: 0.525 y 1.487 KeV, respectivamente.

De esta forma, para la estimación de la composición química relativa, se escogió un valor de voltaje de aceleración en el microscopio de 3 KeV, para analizar todas las series de muestras depositadas en el trabajo.

Para la confiabilidad del detector de EDS y homogeneidad de las películas, se creyó necesario verificar su confiabilidad en cuanto a la estimación de la composición química relativa de las películas, así como su homogeneidad. Por tanto, se verificó la resolución del instrumento en una película de óxido de aluminio elegida al azar y también la homogeneidad de la misma. Para este propósito, se tomó una muestra con un gramo de $\text{Al}(\text{acac})_3$ depositada a 600°C en condiciones de depósito sin agua. Manteniendo las condiciones de operación del microscopio en 5 KeV, como voltaje de operación, manteniendo fija la distancia de trabajo y la posición del detector, se llevaron a cabo una serie de medidas en una misma región de la película a un tiempo de adquisición de rayos X de 120 segundos. El resultado obtenido en cuanto al conteo de rayos X tuvo un error porcentual de 0.95% para los rayos X de la línea K del aluminio y del 0.41% para los rayos X de la misma línea para el oxígeno. Esto muestra la buena calibración del instrumento para llevar a cabo análisis químicos confiables, inclusive para elementos ligeros, a un tiempo de adquisición de 120 segundos a 3 KeV.

Por otro lado, en cuanto a la homogeneidad de la película, se hicieron análisis en seis zonas distintas de la misma, el error porcentual que se tiene al hacer este análisis fue de 3.76 y 3.2% para aluminio y oxígeno respectivamente. Dados estos valores se puede considerar que las películas de óxido de aluminio depositadas son homogéneas en cuanto a su composición química, dentro de un 5% de error.

Hechas todas estas consideraciones se puede asegurar que los resultados de la composición química llevada a cabo son confiables, analíticamente hablando. Más aún, en todas las corridas se hizo uso de un pequeño cristal (tomado como patrón) de óxido de aluminio, el cual fue analizado químicamente, bajo las mismas condiciones experimentales en que se midieron las películas depositadas, y que fue tomado como referencia en los análisis químicos de las películas delgadas.

Para los análisis químicos se consideró a todas las series de muestras de películas de óxido de aluminio depositadas. Se consideró a todas las muestras de 3g de $\text{Al}(\text{acac})_3$ a temperaturas de depósito de 300 a 600°C, en condición con adición de agua para películas depositadas sobre GaAs tipo-p bajo dopaje, y para temperaturas de 350 a 550°C sobre GaAs tipo-p alto dopaje.

El análisis químico por EDS se llevó a cabo de la siguiente manera: Para reducir lo más posible el efecto que tiene el substrato, se eligió un voltaje de aceleración de 3 KeV, las muestras se analizaron en posición horizontal, localizándose el detector a un ángulo de salida de 48.53°.

La composición química relativa entre oxígeno y aluminio en las películas depositadas con la adición de agua es cercana a la ideal, es decir a 1.5, sin embargo, aunque se hizo EDS a muestras depositadas sin agua solo para verificar su estequiometría, esta resultó mayor a la ideal, es decir $\text{O}/\text{Al} > 2$.

Estos resultados indican que las películas depositadas con la adición de agua tienen una mejor calidad estructural, es decir, son películas mejor densificadas, lo cual no ocurre en las películas sin la adición de agua. De paso, también se confirma por la calidad de las medidas eléctricas, es decir, en las películas depositadas con la adición de agua se encontraron características similares a películas depositadas para el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$.

La composición realizada a las muestras fue hecha por EDS, en la gráfica 4.2a, se observa una razón O/Al cercana a 1.5 para películas depositadas a bajas temperaturas, es decir, a 350°C.

Para películas depositadas sobre GaAs tipo-p, alto dopaje, se observa que a una temperatura de 450°C la razón atómica oxígeno-aluminio es cercana a 1.5, esto se ve en la gráfica 4.2b.

La tasa de depósito (el espesor de la película dividido entre el tiempo empleado en el depósito) de las películas de óxido de aluminio con la concentración trabajada de 3g de $\text{Al}(\text{acac})_3$ y con las diferentes temperaturas en condiciones de depósito y con la adición de agua se muestran en las gráficas 4.2c y 4.2d.

En 4.2c se observa una tasa de depósito de hasta 30 Å/s para una temperatura de 600°C.

De la gráfica se observa que en promedio la tasa promedio es del orden de 15 Å/s, para películas delgadas depositadas sobre GaAs tipo-p bajo dopaje.

De igual forma para películas depositadas sobre GaAs tipo-p alto dopaje, como se ve en 4.2d, la tendencia es la misma y la razón promedio es del orden de 11.2 Å/s.

De lo anterior observamos que la tendencia de la tasa de depósito es a aumentar en función de la temperatura de depósito, estas características son muy similares a cuando se deposita óxido de aluminio sobre silicio.

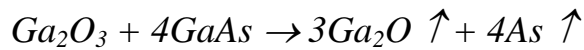
Microscopía de fuerza atómica

Por esta técnica se llevó a cabo la cuantificación de la rugosidad superficial en todas las películas de óxido de aluminio depositadas sobre GaAs tipo-p alta y baja densidad. Tomamos una muestra que fue la depositada a 400°C.

En la muestra escogida se hicieron barridos desde $25\mu\text{m}^2$ hasta $100\mu\text{m}^2$, en particular en el trabajo se muestran imágenes de los barridos de $100\mu\text{m}^2$ para la muestra elegida, resultando una rugosidad $R_{\text{rms}} < 30\text{Å}$ para las películas delgadas depositadas sobre substratos de GaAs tipo-p alta y baja densidad, como se ve la rugosidad en las películas es baja, lo cual es un factor muy importante ya que así lo requieren las aplicaciones en la industria de los dispositivos electrónicos.

Fundamentalmente, sobre la superficie de los substratos de GaAs, se forman óxidos de arsénico (As) y de galio (Ga) cuando se empieza a depositar la película en el horno donde se lleva a cabo el depósito de la película, los cuales se evaporan a temperaturas del orden de 520°C o mayores, que son los causantes de los defectos en forma de montaña en los substratos, como nos lo mencionan en la literatura [101].

Como mencionamos, en las imágenes de fuerza atómica se muestran barridos de igual área para las muestras, en las que se observan pequeños defectos en forma de montaña, los cuales se deben en gran parte a la sublimación del As, es decir, cuando se incrementa la temperatura (por arriba de los 500°C), el óxido de galio reacciona con los elementos del substrato de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta ecuación nos indica que el Ga_2O_3 toma Ga de la superficie del sustrato para producir un óxido más volátil (Ga_2O) el cual se pierde por evaporación. Esta reacción química es la responsable de la degradación superficial del GaAs, manifestada por la formación de picos de la superficie.

Este tipo de defectos se observan para GaAs tipo-p alto y bajo dopaje, además comentamos que en promedio la rugosidad cuadrática media para las muestras resultó ser menor a 30 Å. Para la figura 4.3a, se midió una Rrms de 29 Å, para la muestra depositada sobre GaAs bajo dopaje, esto muestra que nuestras películas son planas, lo cual es muy importante ya que este tipo de características se requieren para los dispositivos electrónicos, y en la segunda imagen la Rrms fue de 15.7 Å, esto para películas depositadas sobre GaAs alto dopaje, nuevamente esta característica es importante ya que para la elaboración de circuitos integrados es muy importante la planaridad, en estos resultados tenemos en algunos casos mejores de Rrms que los obtenidos para películas del mismo óxido depositado sobre silicio, con el inconveniente de que el sustrato empieza a deteriorarse a temperaturas mayores a 500°C como se menciona en la literatura.

Espectroscopia de Ultravioleta-visible

Para la determinación del bandgap óptico se preparó una película de óxido de aluminio depositada sobre cuarzo, con la finalidad de poder medir el bandgap proporcionado por la película depositada.

De la gráfica 4.4a, se observa que la recta que ajusta la región inclinada da lugar a un corte sobre el eje de las energías en 5.66 eV, el cual corresponde al encontrado por otros investigadores, los cuales han depositado óxido de aluminio sobre silicio y es del orden de 5.63 eV, el cual cae dentro de la d.a.m (desviación absoluta máxima) del que nosotros proporcionamos.

Caracterización eléctrica

Curvas de capacitancia contra voltaje (C-V)

Las propiedades eléctricas del volumen del óxido (Q_{ot}) y su resistencia a la ruptura dieléctrica se estudiaron mediante medidas de corriente contra voltaje (I-V). El comportamiento electrónico de la interfase GaAs/ Al_2O_3 (Q_{ot} y Q_f) se evaluó a través de medidas de capacitancia (a 1 MHz) contra voltaje rampa en V/s.

Para cada muestra se tomaron medidas sobre todos los puntos (las muestras tuvieron de entre 3 y 10 puntos por muestra, es decir, 3 y 10 capacitores).

Las medidas eléctricas se hicieron sobre películas de óxido de aluminio depositadas en general, a temperaturas desde 300°C hasta 600°C.

Durante el depósito de las películas se utilizó simultáneamente un segundo humidificador ultrasónico conteniendo agua desionizada, es decir, se depositaron películas de óxido de aluminio adicionando de manera simultánea agua al proceso de depósito.

Las figuras muestran las curvas de capacitancia contra voltaje en alta y baja frecuencia, así como sus respectivas curvas de densidades de estados de interfaz como función de la energía en la banda prohibida del arseniuro de galio para muestras depositadas a 400°C.

En seguida se discute el comportamiento de las curvas antes mencionadas:

En la figura 4.5a se muestran las curvas de capacitancia contra voltaje (C-V) en alta frecuencia (línea punteada) y cuasiestática (línea continua) para una estructura Metal-Óxido-Semiconductor (MOS) depositada a 400°C. La estructura fue formada con una película sobre GaAs tipo-p baja densidad, para las medidas C-V, en las películas se utilizaron rampas de barrido de 100 mV/s, de la gráfica se puede observar que el barrido fue de +10V a -20V.

Una referencia para el análisis de las curvas de C-V son las curvas ideales mostradas en la figura 2.2g. El barrido de las curvas desde inversión inicia en 10 V y en 0 V las curvas permanecen separadas, en -5 V las curvas se encuentran en agotamiento y continúan separadas, y aproximadamente en acumulación se separan un poco, estas separaciones como mencionamos, tanto en agotamiento como en acumulación se debe a estados de interfase, y cargas en el óxido respectivamente, otra razón para identificar a los estados de interfase y carga en el óxido respectivamente es la deformación en ambas curvas, ya que se trata de estructuras MOS reales.

Una curva ideal de densidad de estados de interfaz tiene un parecido a una “U”, donde su mínimo coincide con 0 eV, en el gap del material, para esta muestra, el cero en el gap corresponde a una D_{it} de $5 \times 10^{12} (1/\text{cm}^2\text{-eV})$, se observa que la curva está centrada entre -1.0 y 1.0 en el eje de las energías, un poco desfasada a la parte positiva, lo cual se ve reflejado de las curvas de C-V, es decir, se hace evidente por las cargas positivas en la interfase y el óxido respectivamente.

La figura 4.5b el barrido de inversión-acumulación inicia en 10 V, y hay una separación de las curvas, y en 0 V hay una separación del orden de 60 pF, y se superponen en acumulación, nuevamente la separación entre las curvas y su estiramiento son razones de que hay carga, tanto en la interfaz como en el óxido.

La curva de D_{it} vs E para este caso muestra un mínimo desfasado a la izquierda del cero, es decir, en -0.2 eV, y se mide una D_{it} de $1 \times 10^{13} (1/\text{cm}^2\text{-eV})$, la cual se ve reflejado de las curvas anteriores en el barrido desde inversión-acumulación desde 10 V a -20 V.

La figura 4.5c muestra una separación entre las curvas en C-V en alta y baja frecuencia en agotamiento para una estructura MOS real, es decir cerca de -5 V y se superponen en acumulación, cerca de -15 V, la separación es una muestra de que hay carga atrapada en la interfaz y en el óxido respectivamente, además del estiramiento de las curvas.

En la curva de D_{it} se observa que el mínimo de la curva representativa de la D_{it} está aproximadamente en -0.3 eV y $2 \times 10^{13} (1/\text{cm}^2\text{-eV})$, lo que muestra un desfasamiento a la izquierda del gap, lo cual es un reflejo de las curvas anteriores.

En la figura 4.5d se muestran curvas representativas de C-V en alta y baja frecuencia contra voltaje, para una estructura MOS real, El barrido en inversión inicia en 10 V, para ambas curvas, en agotamiento, es decir, en -5 V siguen separadas, y se superponen en aproximadamente -15 V en la región de acumulación, este aspecto y el estiramiento en las curvas refleja que hay carga en la interfase y en el óxido, el barrido de inversión-acumulación es de 10V a -15 V.

Para este caso la D_{it} se ve desfasada a la izquierda, es decir su punto mínimo está aproximadamente en -0.3 eV y un poco arriba de una D_{it} de $1.5 \times 10^{12} (1/\text{cm}^2\text{-eV})$.

En la figura 4.5e en esta, el barrido de inversión-acumulación inicia en 10V y en 0V hay una separación entre las curvas de aproximadamente 50 pF, y en la región de agotamiento que es en -5 V siguen separadas y se superponen en aproximadamente 630 pF, esta separación más el estiramiento entre ambas curvas muestran que hay carga en la interfaz y en el óxido.

La curva de D_{it} se observa desfasada a la izquierda del gap, es decir, se observa nuevamente que la curva está hacia la parte negativa del gap, lo cual refleja a las curvas anteriores, el punto mínimo está en aproximadamente -0.3eV , y a una D_{it} de $2 \times 10^{12} (1/\text{cm}^2\text{-eV})$.

En la figura 4.5f se muestran curvas representativas de C-V en alta y baja frecuencia en función del voltaje para una estructura MOS, las cuales inician en inversión en 20V, en este caso la separación entre curvas es menor comparadas con las depositadas para GaAs bajo dopaje, en agotamiento se juntan ambas curvas, y en acumulación tienen una separación, lo cual muestra otra razón de existencia de carga en la interfase y en el óxido, además de la separación y el alargamiento de las curvas, claramente comparadas con las curvas ideales.

La curva de D_{it} muestra el reflejo de las curvas anteriores, es decir una D_{it} menor, del orden de $2 \times 10^{12} (1/\text{cm}^2\text{-eV})$, en un mínimo que coincide aproximadamente en -0.2eV , este valor se ve disminuido, ya que las curvas de C-V están bastante cercanas, aunque alargadas.

En la figura 4.5g se muestran curvas representativas de C-V en alta y baja frecuencia en función del voltaje aplicado, inicia en inversión en 20V, y aproximadamente en -5V que corresponde a la región de agotamiento hay un acercamiento entre las curvas en alta y baja frecuencia, y en acumulación las curvas se separan un poco antes de -10V , y en las curvas se nota un estiramiento la cual también se refleja en la densidad de estados, ya que ésta se ve disminuida.

La curva de D_{it} muestra una curva representativa de la D_{it} contra la energía del gap, se observa un gap desfasado a la izquierda, aproximadamente en -0.2eV , y con una densidad de estados de interfaz del orden de $3 \times 10^{12} (1/\text{cm}^2\text{-eV})$, esta disminución pensamos que pudiera ser debido al tratamiento químico llevado a cabo a las obleas de GaAs.

En las figuras 4.5f y 4.5g, se nota que el tratamiento químico al GaAs, puede ser una razón de peso para “deducir” que está habiendo un mejoramiento en nuestros resultados, que se observa en una tendencia a que las curvas en alta y baja frecuencia tienen un considerable acercamiento, y tengan un parecido más cercano a curvas de C-V para el sistema SiO_2/Si , lo cual se ve reflejado en las curvas de la densidad de estados de interfaz, ya que estas se extraen de las curvas de capacitancia-voltaje, aunque en acumulación hay una separación de las curvas, lo que muestra atrapamiento de carga en la interfase.

El espesor de las películas medido para todas las muestras fue del orden de 1000 \AA , por lo cual utilizando el valor de la permitividad de $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, y el área de los capacitores de $A = 0.011 \text{ cm}^2 = 1.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, y la capacitancia en acumulación de las medidas de C-V, y utilizando la fórmula

$C = \frac{k\epsilon_0 A}{d}$, despejando k se calcula la constante dieléctrica para las películas, la cual resultó para muestras depositadas en substratos de baja densidad a una temperatura de 350°C de 8.174656 y 10.256326, y para muestras depositadas a 400°C de 11.63 y 11.09 respectivamente, y para tres muestras de alta densidad a 400°C con un espesor de 1100 Å, la constante dieléctrica resultó del orden de 7.13, 7.71 y 7.94 respectivamente.

Curvas de corriente contra voltaje (I-V)

En los depósitos de nuestras películas de 300-600°C, los resultados de las propiedades dieléctricas fueron buenas y comparables a las depositadas sobre el sistema óxido de silicio sobre silicio.

En las siguientes líneas se discute el comportamiento de las características eléctricas de corriente contra voltaje (I-V) para películas de óxido de aluminio depositadas sobre substratos de arseniuro de galio tipo-p alto y bajo dopaje de todas las muestras consideradas en este trabajo.

Una curva que puede tomarse como referencia para análisis de curvas de corriente-voltaje es la *curva a* que se muestra en la figura 2.2m, la cual muestra una corriente que es dominada por la corriente de desplazamiento, que se denota como I_d hasta un campo mayor a 5MV/cm, y cerca de 6 MV/cm empieza a haber inyección real de carga, es decir, para esta curva se observan buenas características dieléctricas, otra observación importante es que cuando en el barrido de ida y regreso de la gráfica, hay curvas muy separadas, lo cual indica de que hay carga en el óxido, lo que ocasiona la inyección de carga en la película y el óxido se vuelve conductor, lo cual se refleja en el no-retorno de la rampa triangular, como se observa en la *curva b* de la figura 2.2m.

En las figuras 4.5h En (i) se muestra una curva representativa de I-V aplicada a una estructura MOS, formada con un contacto de aluminio, óxido de aluminio y como substrato GaAs tipo-p, baja densidad respectivamente. En esta curva se observa que la densidad de corriente a campos eléctricos del orden de 3 MV/cm es menor a 10^{-10} A/cm², debido a la corriente de desplazamiento I_d asociada con el voltaje rampa aplicado a la estructura MOS para obtener las características de I-V. A campos eléctricos mayores a 3 MV/cm hay inyección de corriente real a través del óxido, la cual es observada en un incremento mayor a 10^{-7} A/cm² a aproximadamente 6.5 MV/cm. Esto muestra que no hay rompimiento dieléctrico a estos campos y corrientes. Esta curva fue llevada a una rampa de 100 mV/s.

En (ii) se muestra una curva representativa de I-V, aplicada a una estructura MOS, de GaAs tipo-p, baja densidad. En esta curva se observa que

la densidad de corriente a campos eléctricos del orden de 4 MV/cm es menor a 10^{-10} A/cm², debido a la corriente de desplazamiento (I_d) asociada con el voltaje rampa aplicado a la estructura MOS para obtener las características de I-V. A campos eléctricos mayores a 4 MV/cm hay inyección de corriente real a través del óxido, la cual es observada en un incremento mayor a 10^{-8} A/cm² a aproximadamente 6.5 MV/cm. Esto muestra también que no hay rompimiento dieléctrico a estos campos y corrientes.

En (iii) se muestra una curva de I-V, para una estructura MOS de GaAs tipo-p baja densidad, el óxido fue depositado a 400°C. En la curva se observa que la densidad de corriente a campos eléctricos del orden de 4.5 MV/cm es menor a 10^{-10} A/cm², debido a la corriente de desplazamiento I_d asociada con el voltaje rampa aplicado a la estructura para obtener las características I-V. A campos eléctricos mayores 4.5 MV/cm hay inyección de corriente real a través del óxido, la cual es observada en un incremento mayor a 10^{-8} A/cm a aproximadamente 7 MV/cm. Esto muestra que no hay rompimiento dieléctrico a estas densidades de corrientes.

En las figuras 4.5I. En (i) se muestra una curva representativa de I-V, para una muestra depositada a 500°C. El óxido fue depositado sobre GaAs tipo-p baja densidad. En la curva se observa que la densidad de corriente a campos eléctricos del orden de 4 MV/cm es menor a 10^{-10} A/cm², debido a la I_d asociada con el voltaje rampa aplicado a la estructura para obtener las características I-V. A campos eléctricos mayores a 4 MV/cm hay inyección de corriente real a través del óxido, la cual es observada en un incremento mayor a 10^{-7} A/cm² a aproximadamente 6.5 MV/cm. Esto muestra que no hay rompimiento dieléctrico a estas densidades de corrientes.

En (ii) se muestra una curva de I-V para una muestra depositada a 600°C, sobre GaAs tipo-p baja densidad. En la curva se observa que para campos eléctricos del orden de 2.5 MV/cm la densidad de corriente es menor a 10^{-10} A/cm², debido a la I_d asociada con el voltaje rampa aplicado a la estructura MOS para obtener las características I-V. A campos eléctricos mayores a 2.5 MV/cm hay inyección de corriente real a través del óxido, la cual es observada en un incremento mayor a 10^{-7} A/cm² para campos de aproximadamente de 5.5 MV/cm. Esto muestra que no hay rompimiento dieléctrico y que se tienen excelentes propiedades dieléctricas para su aplicación en la industria microelectrónica utilizando el sistema óxido de aluminio-GaAs.

En la figura 4.5j, En (i) se muestra una curva representativa de corriente contra voltaje (I-V), para una muestra depositada a 350°C, sobre GaAs tipo-p alta densidad. En la curva se observa que la densidad de corriente a campos eléctricos del orden de 3.5 MV/cm es menor a 10^{-8} A/cm², debido a la

corriente de desplazamiento I_d asociada con el voltaje rampa aplicado a la estructura MOS para obtener las curvas características de corriente contra voltaje. A campos eléctricos mayores a 3.5 MV/cm hay inyección de corriente real a través del óxido, la cual es observada en un incremento mayor a 10^{-6} A/cm² a aproximadamente 5 MV/cm. Esto muestra que no hay rompimiento dieléctrico a estas densidades de corrientes.

En (ii) se muestra una curva de I-V para una muestra depositada a 500°C, sobre GaAs tipo-p alta densidad. En la curva se observa que la densidad de corriente a campos eléctricos del orden de 4 MV/cm es menor a 10^{-8} A/cm², debido a la I_d , y a campos eléctricos mayores a 4 MV/cm hay inyección de corriente real en el óxido, la cual es observada en un incremento en la densidad de corriente mayor a 10^{-6} A/cm² a aproximadamente 7 MV/cm.

En (iii) se muestra una curva representativa de corriente contra voltaje (I-V), para una muestra depositada a 550°C, sobre GaAs tipo-p alta densidad. En la curva se observa que la densidad de corriente a campos eléctricos del orden de 3 MV/cm es menor a 10^{-8} A/cm², debido a la corriente de desplazamiento I_d asociada con el voltaje rampa aplicado a la estructura MOS para obtener las curvas características de corriente contra voltaje. A campos eléctricos mayores a 3 MV/cm hay inyección de corriente real en el óxido, la cual es observada en un incremento mayor a 10^{-6} A/cm² a aproximadamente 5.5 MV/cm. Esto muestra que no hay rompimiento dieléctrico a estas densidades de corrientes. En este trabajo todas las curvas de corriente contra voltaje (I-V) fueron realizadas a una rampa de 100 mV/s.

Para la concentración trabajada, es decir 3g de acetilacetato de aluminio disueltos en 100mL de dimetilformamida. Observamos que en todas las películas a las cuales se les realizaron medidas de capacitancia contra voltaje se observa que la densidad de estados de interfase es del orden de 10^{12} (1/cm²-eV) para películas depositadas sobre GaAs tipo-p, alto y bajo dopaje.

Podemos ver en base a nuestros resultados, que si comparamos éstos con otros obtenidos por otros investigadores, hemos obtenido resultados similares, solo que los obtenidos por otras personas han sido obtenidos por técnicas sofisticadas, de ahí que nuestro trabajo tenga gran relevancia ya que nosotros no hacemos uso de una técnica que haga uso de altos vacíos para el depósito de nuestras muestras.

En la parte de corriente contra voltaje, se observa que al aplicar un voltaje de rampa triangular a las estructuras MOS fabricadas, se observa que para todas las muestras, se tienen densidades de corriente del orden de 10^{-10} A/cm², a campos eléctricos entre 3 y 5 MV/cm, y que todas nuestras películas muestran buenas propiedades dieléctricas ya que soportan campos eléctricos mayores a 5 MV/cm, sin observarse rompimiento dieléctrico.

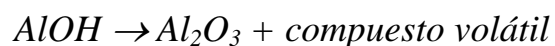
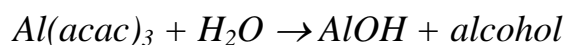
En este trabajo todas las curvas de corriente contra voltaje (I-V) fueron realizadas a una rampa de voltaje de 100 mV/s.

Todos los resultados anteriores tienen una gran importancia debido a que son comparables a los que han sido obtenidos para el sistema, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ y también para el sistema SiO_2/Si en su parte dieléctrica, además, un aspecto muy importante es de que han sido obtenidos mediante una técnica simple y barata, ya que no hace uso de altos vacíos.

Finalmente, se pueden ver que las características anteriores indican que las películas de óxido de aluminio depositadas con la adición de agua presentan una buena calidad, reflejándose estas en los valores obtenidos.

Hasta aquí, se puede decir entonces que el agua define de manera muy importante las propiedades de las películas de óxido de aluminio.

Como todos los resultados lo demuestran, el mecanismo que juega el agua durante el proceso de depósito es muy importante. Sin embargo, con exactitud, el mecanismo que juega el agua durante el depósito de las películas no se comprobó en este trabajo. Lo único que se puede decir a este respecto es especular, teniendo como base un poco el conocimiento que se sabe de la literatura. Así, se sabe que el método de rocío pirolítico involucra una reducción química o una reacción de hidrólisis entre el material orgánico y la mezcla (en este caso, el gas portador y el gas reactivo, es decir, el vapor de agua) sobre la superficie del sustrato caliente. Si este es el caso, lo que puede estar sucediendo es que el $\text{Al}(\text{acac})_3$ se combinaría con el vapor de agua y formaría un hidróxido de aluminio (AlOH) u otro compuesto metaestable, además de otro producto volátil (un alcohol, por ejemplo). El efecto de la temperatura ocasionaría que este nuevo producto (el AlOH o el producto metaestable) se descomponga fundamentalmente en óxido de aluminio y éste se obtenga en estado sólido sobre el sustrato de GaAs y se libere otro compuesto volátil en forma gaseosa. La reacción química que nos conduce a la obtención del óxido de aluminio estaría dada entonces por la siguiente reacción:



Finalmente, se considera que este problema, abierto aún, puede ser también un buen tema de investigación a futuro.

Ya que las películas de óxido de aluminio depositadas a bajas concentraciones (3 gramos) y con la adición de agua, presentan bajas tasas de depósito, valores altos de índices de refracción, tolerando altos campos eléctricos sin llegar al rompimiento, además de contar con una composición química relativa muy

cercana a la deseada del óxido de aluminio, puede decirse que las películas con bajas concentraciones de acetilacetonato de aluminio presentan la más alta calidad aislante.

En resumen, puede decirse que, dependiendo de las diferentes aplicaciones, este trabajo propone al óxido de aluminio, como material para posibles aplicaciones en una gran variedad de sistemas.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó el estudio de películas de óxido de aluminio obtenidas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico a partir de acetilacetato de aluminio ($\text{Al}(\text{acac})_3$), como material fuente y dimetilformamida (N,N-DMF), como disolvente depositadas sobre GaAs. La concentración del material usada en este trabajo fue de 3g disueltos en 100 mL del disolvente. La temperatura de depósito fue variada desde 300 a 600°C y los depósitos se realizaron sobre sustratos de GaAs (100) tipo-p baja y alta densidad.

Una caracterización óptica, estructural y eléctrica se hizo con el objeto de conocer las características de las películas obtenidas y los parámetros experimentales que conducen a materiales con buena calidad aislante.

Se presenta a continuación las conclusiones de los resultados obtenidos que fueron discutidos en el capítulo anterior.

1. Para las películas de óxido de aluminio sobre GaAs tipo-p de baja densidad dopado con Zn se obtuvieron las siguientes características:
 - a. Las películas soportan campos de rompimiento dieléctrico mayores a 5MV/cm, para temperaturas de 300°C a 600°C.
 - b. Una densidad de estados de interfaz del orden de 10^{12} y 10^{13} ($1/\text{cm}^2\text{-eV}$), para muestras depositadas a 400°C.
 - c. Una constante dieléctrica de entre 8 y 11 en la región de acumulación.
 - d. Por medio de Microscopía de Fuerza Atómica se obtuvo en promedio una raíz cuadrática media menor a 30Å, la cual fue realizada en áreas de $100\mu\text{m}^2$ para las muestras.
 - e. La razón estequiométrica de oxígeno-aluminio fue cercana a 1.5 para bajas temperaturas.
 - f. Por elipsometría de una sola longitud de onda se midió un índice de refracción cercano a 1.64.
2. Para las películas depositadas sobre GaAs tipo-p dopado con Zn de alto dopaje se obtuvieron los siguientes resultados.
 - a. Las películas depositadas también soportan campos eléctricos mayores a 5MV/cm, también para las temperaturas de depósito.
 - b. Una densidad de estados de interfaz del orden de 10^{12} ($1/\text{cm}^2\text{-eV}$), mejoradas que se podría pensar fue por el tratamiento químico a los sustratos de GaAs.

- c. Un índice de refracción cercano a 1.64.
- d. Una raíz cuadrática media R_{rms} menor a 30\AA
- e. Se midió también por elipsometría la capa de Ga-Al depositada a todas las muestras, previa al depósito del óxido de aluminio y resultó en promedio de 64\AA .
- f. La constante dieléctrica medida en acumulación para todas las películas resultó del orden de 8.
- g. Finalmente, nuestro trabajo tiene mucha importancia en el campo de la industria microelectrónica , ya que se han obtenido resultados muy parecidos a aquéllos obtenidos por técnicas donde se usan altos vacíos, es decir, la técnica usada es simple y barata.

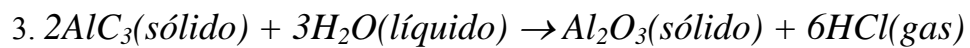
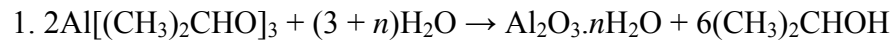
Trabajo a futuro

El trabajo a futuro que puede ser desarrollado de manera inmediata sería el que se menciona a continuación:

1. Estudiar la interfaz óxido de aluminio-arseniuro de galio ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$) por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.
2. Estudiar tratamientos químicos con sulfuro de amonía, hidróxido de sodio etc, en diferentes cantidades para encontrar una posible pasivación al material semiconductor.
3. Depositar el óxido sobre el semiconductor por otras técnicas para comparar las propiedades eléctricas, ya que es la parte medular del presente trabajo (PECVD, ALD, MBE, etc).
4. Otro proyecto del trabajo, no a corto alcance, podría ser pensar en aplicaciones a niveles industriales en el campo de la microelectrónica involucrando las películas depositadas en el trabajo. Esta tarea involucraría, entre otras cosas, el depósito de estas películas sobre áreas grandes y el control más preciso de los espesores de las películas.
5. Estudiar otras proporciones de la capa de Ga-Al entre el óxido y el semiconductor para elegir una que pudiera ser la idónea para mejorar las propiedades de las películas.
6. Usar algún software adecuado para modelar estructuras de estado sólido, en esta parte para comparar la parte teórica con la experimental.

Apéndice

Fórmulas que se encuentran en la literatura, mediante las cuales se obtiene óxido de aluminio como película delgada, para sus estudios en la parte de capacitancia y corriente contra voltaje en la industria microelectrónica.



Referencias

- [1] The solid State Century: the past, present and future of the transistor
Sci. Am. No.1, special edition, 1997
- [2] R.F Pierret
Field Effect Devices
Modular Series on Solid State Devices, Volume IV
Edited by R. F. Pierret and G. W. Neudeck
Adisson-Wesley, Publishing Company, 1990
- [3] A. S. Grove
Physics and Technology of Semiconductor Devices
John Wiley & Sons, 1967. Capítulo 2.
- [4] Y-C. Kim, H-H. Park, J.S Chun and W-J. Lee
Thin Solid Films 237 (1994) 57-65
- [5] R. Solanki, W. H. Ritchie, and G. J. Collins
Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 454.
- [6] J.S. Kim, H. A. Marzouk, P. J. Reucroft, J. D. Robertson and C. E. Hamrin, Jr.
Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 681
- [7] S. K. Tung and R. E. Caffrey
J. Electrochem. Soc. 117 (1970)91
- [8] J. Tsujide, S. Nakanuma and Y. Iyushima
J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 703
- [9] K. H. Zaininger and A. S. Waxman
IEEE Trans. Electron. Devices ED-16 (1969) 333
- [10] D. A. Abbott and T. I. Kaimins
Solid State Electron. 13 (1970) 565
- [11] S. K. Tung and R.E Caffrey
J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 257C
- [12] T. Ito and Y. Sakai
Solid State Electron. 17(1970) 751
- [13] T. Kobayashi, M. Okamura, E. Yamaguchi, Y. Shinoda and Y. Hirota
J. Appl. Phys. 52 (1981) 6434
- [14] Y. Shinoda and T. Kobayashi
J. Appl. Phys. 52 (1981) 6386
- [15] K. M. Schlesier, J. M. Shaw and C.W. Benyon, Jr.
RCA Rev. 37 (1976) 358
- [16] P. J. Tsang, R. M. Anderson and S. Crikevich
J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 57

- [17] B. E. Deal and J. M. Earl
J. Electrochem. Soc. 126(1979) 20C
- [18] M. Armgarth, C. Nylander, O. Svensson and I. Lundström
J. Appl. Phys. 56 (1984) 2956
- [19] C. Falcony, M. García, A. Ortiz, I. Gradilla, G. Soto, L. Cota- Araiza, M. H. Farias and J. C. Alonso
J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2860
- [20] C. Falcony, A. Ortiz, J. M. Domínguez, M. H. Farias, L. Cota-Araiza and G. Soto
J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 267
- [21] B. Lux, C. Columber, H. Altena and R. Stjernberg
Thin Solid Films 138 (1986) 49
- [22] W. Kern and Vladimir S. Ban
Chemical Methods of Film Deposition in Thin Films Process, edited by J. L. Vossen and W. Kern. Academic Press, 1978.
- [23] M. Mutoh, Y. Mizokami, H. Matsui, S. Hagiwara and M. Ino
J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 987
- [24] J. A. Aboaf
J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 948
- [25] L. A. Ryabova and Y. S. Savitskaya
J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 934
- [26] L. Hall and B. Robinette
J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1624
- [27] J. Saraie, J. Know and Y. Yodawa
J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 890
- [28] J. Saraie, K. Ono and S. Takeuchi
J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 3139
- [29] K. M. Gustin and R. G. Gordon
J. Electron. Mater. 17 (1988) 509
- [30] V. J. Silvestri, C. M. Osburn and D. W. Ormond
J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 902
- [31] C-S. Park, J-G. Kim and J. S. Chun
J. Vac. Sci. Technol. A1 (1983) 1820
- [32] V. F Korzo and V. N. Chernyaev
Thin solid Films 34 (1976) 381
- [33] O. B. Ajayi, M. S. Akanni, J. N. Lambi, H. D. Burrows, O. Osasona and B. Podor
Thin Solid Films 138 (1986) 91
- [34] Hong-Liang Lu, Liang Sun, Shi-Jin Ding, Min Xu, David Wei Zhang, and Li-Kang Wang

- Appl. Phys. Lett. 89, 152910 (2006)
- [35] Yoh-Ichiro Ogita, Shinshi Iehara, Toshiyuki Tomita
Thin Solid Films 430 (2003) 161-164
- [36] Yoh-Ichiro, Tugutomo Kudoh, Fumitaka Sakamoto
Thin Solid Films 516 (2008) 832-835
- [37] D. Kueck, A. Schmidt, A. Denisenko, E. Kohn
Diamond & Related Materials 19 (2010) 166-170
- [38] K. S. Shamala, L. C. S. Murthy, M. C. Radhakrishna, K. Narasimha Rao
Sensors and Actuators A 135 (2007) 552-557
- [39] K. S. Shamala, L. C. S. Muthy, K. Narasimha Rao
Materials Science and Engineering B 106 (2004) 269-274
- [40] P. Vitanov, A. Harizanova, T. Ivanova, T. Dimitrova
Thin Solid Films 517 (2009) 6327-6330
- [41] Naoyoshi Komatsu, Keiko Masumoto, Hidemitsu Aoki, Chiharu Kimura,
Takashi Sugino
Applied Surface Science 256 (2010) 1803-1806
- [42] M. Yun, S. Gangopadhyay, M. Bai, H. Taub, M. Arif, S. Guha
Organic Electronics 8 (2007) 591-600
- [43] Byoungjun Park, Kyoungah Cho, Sangsig Kim
Applied Surface Science 254 (2008) 7905-7908
- [44] Huey-Liang Hwang, Yan-Kai Chiou, Che-Hao Chiang, Chen-Chan
Wang, Kun-Yu Lee, Tai-Borwu, Raynien Kwo, Minghwei Hong, Kuei-Shu
Chang-Liao, Chun-Yuan Lu, Chun-Chang Lu, Fu-Chien Chiu, Chun-Heng
Chen, Joseph Ya-Min Lee, Albert Chin.
Applied Surface Science 254 (2007) 236-241
- [45] Ravi Droopad, Karthik Rajagopalan, Jon Abrokwah, Liz Adams, Nate
England, Dave Vebelhoer, Peter Fejes, Peter Zurcher, Matthias Passlack
Journal of Crystal Growth 301-302 (2007) 139-144
- [46] Hideki Hasegawa, Masamichi Akasawa
Applied Surface Science 255 (2008) 628-632
- [47] D. T. J. Hurle
Journal of Crystal Growth 237-239 (2002) 1621-1627
- [48] Kwang-Ho Kwon, Jun-Kyu Yang, Hyung-Ho Park, Jongdae Kim, Tae
Moon Roh
Applied Surface Science 252 (2006) 7624-7630
- [49] P. V. Nagaraju, Amitava DasGupta
Thin Solid Films 504 (2006) 317-320

- [50] M. Hong, W. C. Lee, M. L. Huang, Y. C. Chang, T. D. Lin, Y. J. Lee, J. Kwo, C. H. Hsu, H. Y. Lee
Thin Solid Films 515 (2007) 5581-5586
- [51] P. D. Ye, G. D. Wilk, B. Yang, S. N. G. Chu, K. K. Ng, J. Bude
Solid-State Electronics 49 (2005) 790-794
- [52] S. Oktyabrsky, V. Tokranov, S. Koveshnikov, M. Yakimov, R. Kambhampati, H. Bakhru, R. Moore, W. Tsai
Journal of Crystal Growth 311 (2009) 1950-1953
- [53] J. Kwo, M. Hong
Journal of Crystal Growth 311 (2009) 1944-1949
- [54] H. Hasegawa, M. Akazawa
Applied Surface Science 254 (2008) 8005-8015
- [55] O. B. Ajayi, M. S. Akanni, J. N. Lambi, C. Jeynes and J. F. Watts
Thin Solid Films 185 (1990) 123
- [56] W. J. Desisto, Y-T. Qian, C. Hannigan, J. O. Edwards, R. Kershaw
K. Dwight and A. Wold. Mat. Res. Bull. 25 (1990) 183
- [57] T. Maruyama and S. Arai
Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 322
- [58] M. Langlet and J.C. Joubert
in Chemistry of Advanced Materials, edited by C. N. R. Rao, Blackwell Science, Oxford, England, 1993, p. 55.
- [59] G. Blandenet, M. Court and Y. Lagarde
Thin Solid Films 77 (1981) 81-90
- [60] G. L. Messing, S-C. Zhang and G. V. Jayanthi
J. Am. Ceram. Soc. 76 [11] 2707-26 (1993)
- [61] S. Gasiorowicz
Quantum Physics. Jhon Wiley & Sons, Inc., 1974
- [62] J. C. Viguié and J. Spitz
J. Electrochem. Soc. 122 (4) (1975) 585
- [63] J. Saraie and S-F. Ngan
Japan. J. Appl. Phys. 29 (1990) L 1877- L 1880
- [64] J. Batey and E. Tierney
J. Appl. Phys. 60 (1986) 3136
- [65] E. H. Nicollian and J.R Brews
MOS Physics and Tecnology
Jhon Wiley & Sons, 1982
- [66] S. M. Sze
Physics of semiconductor Devices
Wiley Interscience, 1969
- [67] F. H. Salas Ramírez

- Tesis de Maestría. CINVESTAV-IPN, México D.F., 1985
- [68] J. Carlos Alonso Huitrón
Tesis doctoral. Facultad de Ciencias, UNAM, México, D.F., 1991
- [69] D. Halliday and R. Resnick
Physics. Jhon Wiley & Sons, 1978
- [70] W. A. Pliskin
J. Vac. Sci. Technol. 14 (1997) 1064
- [71] The New Encyclopedia Britannica
Helen Hemingway Benton, Publisher, 1979
- [72] CRC Handbook of Chemistry and Physics
CRC Press. Boca Ratón, Fl, 1984
- [73] Pierre- Henri Jouneau, Pierre Stadelmann
Centre Interdepartemental de Microscopie Electronique, EPFC, Lausanna
Dirección en internet: <http://cimewww.epfl.ch/CIOLS/>
- [74] B. Chalmers
The Structure and Properties of solids.
An Introduction to Materials Science. Heyden, 1982
- [75] A. F. Wells
Structural Inorganic Chemistry
Clarendon Press, Oxford, 4a edition, 1975.
- [76] W. B. Pearson
The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys. Wiley, 1972
- [77] E. Ferrieu and B. Pruniaux
J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1008
- [78] Y. Catherine and A. Talebian
J. Electrochem. Mater. 17 (1988) 127
- [79] J. D. Rancourt
Optical Thin Films. User Hanadbook
McGraw-Hill, Publishing Co., 1987.
- [80] W. Kern and C. A. Decket
Chemical Etching. In Thin Films Process, edited by J . L. Vossen and W. Kern
Academic Press, 1978.
- [81] Knoll M.
Z. Tech. Phys. 11, 467, 1935
- [82] Ardenne M. V.
Z. Tech. Phys. 109, 553, 1938
- [83] Oatley C. W.
J. Appl. Phys. 53, R1, 1982
- [84] Microscopía Electrónica, Una vision del Microcosmos
Miguel José Yacamán y José Reyes Gasga. FCE, Mexico, 1998

- [85] Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis
Joseph I. Goldstein et al, Plenum Press, USA. 1994.
- [86] Electron Microscopy and Analysis
PJ Goodhew and FJ Humphreys
Taylor & Francis Ltd., England 1988
- [87] Berkla C.G. and Sadler C.A.
Phil Mag., 17, 739, 1909
- [88] Kaye G. W. C.
Phil Trans. Roy. Soc., A209, 123, 1909
- [89] Beatty R.T.
Proc. Roy. Soc. A87, 511, 1912
- [90] Electron Beam Microanalysis
D. R. Beaman and J. A. Isasi
STP. 506, ASTM, 1972, USA.
- [91] Energy Dispersive Analysis of X-ray Spectra Generated in the SEM
R. E. Ferrel and G. G. Paulson. Orteg inc. 1973, USA.
- [92] Quantitative Electron-Probe Microanalysis
V. D. Scott, G. Love and S. J. B. Reed Ellis Horwood editor, 1995, Great Britain.
- [93] Dolby R. M.
Proc. Phys. Soc., 73, 81, 1959
- [94] D. Rugar, P. K. Hansma, Phys. Today, 43, 23 (1990)
- [95] How to buy and AFM, Scientific Park Instruments
- [96] R. García Cantú, M. A. Huerta Garnica en AVANCE Y PERSPECTIVA, órgano de difusión del CINVESTAV-IPN, No 39, Jul-Sept. 1989.
- [97] D. A. Skoog y J. J. Leary
Análisis Instrumental. MacGraw-Hill, 4a edición, 1994.
- [98] J. I. Pankove
Optical Processes in Semiconductors. Prentice Hall, Inc., 1971.
- [99] R. Greef in Surface Analysis Techniques and Applications, Edited by D. R. Randell and W. Neagle, Royal Society of Chemistry, 1990.
R. F. Spainer (Rudolph Research) in Ellipsometry; A century old New Technique. Ind. Research, Sept 1975 p.73.
- [100] M. Jergel, A. Conde-Gallardo, M Garcia, C. Falcony and M. Jergel
Thin Solid Films, 305 (1997) 210.
- [101] M. López-López, A. Guillén-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, I. Hernández-Calderón
Journal of Crystal Growth 193 (1998) 528-534