



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE DIELECTRICOS
NANOLAMINADOS DE ALTA-K SINTETIZADOS POR LA TÉCNICA DE
DEPOSITO POR CAPA ATÓMICA (ALD)

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
JESÚS ROMÁN MARTÍNEZ CASTELO

TUTOR PRINCIPAL
DR. MARIO HUMBERTO FARIÁS SÁNCHEZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. HUGO JESÚS TIZNADO VÁZQUEZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTEGNOLOGÍA

DR. RAFAEL RAMÍREZ BON
CINVESTAV QUERETARO

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, DICIEMBRE DE 2017



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.

"Si he logrado ver más lejos, ha sido porque he subido a hombros de gigantes"
Bernardo de Chartres (s.XII)

Índice

Lista de Figuras	IV
Lista de Tablas	VI
Artículos	VII
Participaciones en congresos y simposios	VIII
Resumen	XIII
Hipótesis.....	XIV
Objetivo General	XV
Objetivo Particular	XV
1 Introducción.....	1
1.1 Transistores	1
1.2 Dieléctricos en la microelectrónica.....	3
1.3 Consideraciones para un óxido de alta- <i>k</i>	6
1.3.1 Estabilidad térmica con el Silicio.....	6
1.3.2 Constante dieléctrica y ancho de banda prohibida	7
1.3.3 Compatibilidad con el proceso de fabricación.....	7
1.3.4 Cristalinidad	8
1.4 El Óxido de Zinc.....	8
1.5 El Óxido de Aluminio.....	9
1.6 Nanolaminados	9
1.6.1 Nanolaminados de ZnO y Al ₂ O ₃	10
1.7 Depósito por capa atómica (ALD)	11
1.7.1 Crecimiento de películas mediante ALD	13
1.7.1.1 Adsorción.....	13

1.7.1.2 Nucleación	14
1.7.2 Precursores para ALD	14
2 Metodología Experimental.....	16
2.1 Síntesis de nanolaminados	16
2.2 Caracterización de los nanolaminados	20
2.2.1 Elipsometría espectroscópica	20
2.2.2 Microscopia electrónica de barrido	20
2.2.3 Microscopia de transmisión de electrones	21
2.2.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X	22
2.2.4.1 Camino Libre Medio Inelástico.....	23
2.2.5 Difracción de rayos-X.....	24
2.2.6 Depósito de electrodos	25
2.2.7 Mediciones de Capacitancia versus Voltaje.....	26
2.2.8 Mediciones de Corriente versus Voltaje.....	27
3 Resultados	28
3.1 Medición del espesor	28
3.1.1 Elipsometría y SEM	28
3.2 Propiedades estructurales y fisicoquímicas	31
3.2.1 TEM	31
3.2.2 DRX	33
3.2.3 XPS.....	35
3.3 Mediciones eléctricas.....	41
3.3.1 Características I-V	41
3.3.2 Características C-V	42
3.4 Cálculo de características de las películas	47

3.4.1 Constante dieléctrica	47
3.4.2 Espesor de Óxido Equivalente.....	48
4 Conclusiones.....	50
5 Trabajo a Futuro.....	51
Referencias	52

Lista de Figuras

Figura 1.- Transistor de contacto puntual.	1
Figura 2.- Sección transversal esquemática (en inglés es “Schematic cross-section”) del transistor MOSFET.	2
Figura 3.- Ley de Moore [3].	3
Figura 4.- Representación esquemática del concepto de óxido equivalente.	5
Figura 5.- Posibles problemas en un dispositivo de compuerta de alta-k [12].	6
Figura 6.- a) Esquema de un nanolaminado. b) Imagen de TEM de un nanolaminado de Al_2O_3 y TiO_2 [27].	10
Figura 7.- Ciclo de depósito del método ALD.	12
Figura 8.- Esquema de la ventana de temperaturas para la saturación de la superficie [32].	14
Figura 9.- Arquitectura de los nanolaminados.	19
Figura 10.- Curva “universal” para los IMFP.	24
Figura 11.- Arquitectura de los capacitores MOS.	25
Figura 12.- Fotografía de los capacitores fabricados. En a) se puede ver el electrodo inferior de Au cubriendo toda la superficie y en b) se pueden observar los electrodos superiores de Au de 1 mm de diámetro.	26
Figura 13.- SEM de sección transversal de las muestras AZA20 y AZA2.	29
Figura 14.- Imagen de TEM para el nanolaminado AZA20 a) estructura nanolaminada, b) Primer bicapa formada después del sustrato de Si.	32

Figura 15.- Difractogramas para los nanolaminados AZA0.28, AZA2, AZA10 y AZA20.	34
Figura 16.- XPS general de los nanolaminados.	36
Figura 17.- XPS de alta resolución para el aluminio (Al2p) de los nanolaminados.	38
Figura 18.- XPS de alta resolución para el zinc (Zn2p) de los nanolaminados.....	39
Figura 19.- XPS de alta resolución para el oxígeno (1s) de los nanolaminados... ..	40
Figura 20.- Características I-V de los nanolaminados AZA0.28, AZA2, AZA10 y AZA20.	42
Figura 21.- Curva C-V de un capacitor MOS tipo-p y sus zonas.	43
Figura 22.- Zonas de una curva C-V representadas en un capacitor MOS tipo-p.	44
Figura 23.- Características C-V resultantes de los nanolaminados AZA0.28, AZA2, AZA10 y AZA20, medidos a una frecuencia de 100kHz.....	46

Lista de Tablas

Tabla 1.- Materiales candidatos a dieléctricos de alta- k	7
Tabla 2.- Tiempos de los ciclos de ALD.....	17
Tabla 3.- Espesores y ciclos de las capas de Al_2O_3 , de ZnO y de las bicapas, para el conjunto de las muestras de nanolaminados preparados.	18
Tabla 4.- Espesores esperados y obtenidos de los nanolaminados.	29
Tabla 5.- Comparación de los espesores obtenidos por VASE y mediante SEM.	30
Tabla 6.- Valores de energía de XPS de alta resolución.	37
Tabla 7.- Valores calculados de la constante dieléctrica (k) de los nanolaminados.	47
Tabla 8.- Relación entre el espesor medido por VASE, la constante dieléctrica (k) y el espesor de óxido equivalente (E.O.T.).	48

Artículos

1. Thickness effect on the optical and morphological properties in Al₂O₃/ZnO nanolaminate thin films prepared by atomic layer deposition. J. Lopez, **J. Martínez**, N. Abundiz, D. Domínguez, E. Murillo, F.F. Castillon, R. Machorro, M.H. Farías, H. Tiznado. Superlattices and Microstructures, 90 (2016), 265-273. (Impact Factor: 2.117)
2. Electrical characterization of multilayer Al₂O₃/ZnO nanolaminates grown by Atomic Layer Deposition. **J.R. Martínez**, J. López, D. Domínguez, E. Murillo, R. Machorro, A. Arias, M. Curiel, N. Nedev, M.H. Farías, H. Tiznado, aceptado para su publicación en la revista Materials Science in Semiconductor Processing, 71 (2017) 290–295. (Impact Factor: 2.359).

Participaciones en congresos y simposios

1. Trabajo: Characterization of Zirconia Thin films by Atomic Layer Deposition presentado en el evento:
 - 3rd International Symposium on Nanoscience and Nanomaterials (SINN), en la ciudad de Ensenada, Baja California, México, del 10 al 14 de Marzo de 2014, Poster, **J. R. Martinez-Castelo**, Tiznado H. and M. H. Farias.
2. Trabajo: Characterization of Zirconium Oxide Films Deposited by Using the Atomic Layer Deposition Method presentado en el evento:
 - IV Russian-Mexican workshop on Nanoparticles, Nanomaterials and Nanoprocessing, en la ciudad de Ensenada, Baja California, México, del 6 al 9 de Marzo de 2014, Poster, **J. R. Martinez-Castelo**, Tiznado H. and M. H. Farias.
3. Trabajo: Optical, electrical and structural properties of ZnO thin films prepared using CBD method by way of thermal oxidation of ZnS films presentado en el evento:
 - VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Ensenada, Baja California, México, del 6 al 10 de Octubre de 2014, Poster, **Jesus Martinez**, Mario Farias, Felipe Castillon, Silvia Burrel, Catalina Cruz Vázquez, Dainet Berman, Rodolfo Bernal.
4. Trabajo: Characterization of Yttrium Oxide Films Deposited by Using the Atomic Layer Deposition Method presentado en el evento:
 - VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Ensenada, Baja California, México, del 6 al 10 de Octubre de 2014, Poster, **Jesus Martinez**, Cristian Covarrubias, Jorge Jurado, Jorge Vazquez, Roberto Machorro, Mario Farias, Hugo Tiznado.
5. Trabajo: Electrical characterization of ALD high- k oxide films presentado en el evento:

- VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Ensenada, Baja California, México, del 6 al 10 de Octubre de 2014, Oral, **Jesus Martinez**, Roberto Machorro, David Dominguez, Eduardo Murillo, Mario Farias, Hugo Tiznado.
6. Trabajo: Electrical Characterization Of ALD High-*k* Oxide Films presentado en los eventos:
- 1er Taller De Atomic Layer Deposition ALD, realizado en Ciudad Juárez, Chihuahua, México, del 7 al 8 de Mayo de 2015, Oral, **Jesus Martinez**, Javier López, Roberto Machorro, David Domínguez, Eduardo Murillo, Mario Curiel, Nikola Radnev, Mario Farías, Hugo Tiznado.
 - XVII Simposio de Nanociencias y Nanomateriales, en la ciudad de Ensenada, Baja California, México, del 15 al 17 de Junio de 2015, Poster, **Jesus Martinez**, Javier López, Roberto Machorro, David Domínguez, Eduardo Murillo, Mario Curiel, Nikola Radnev, Mario Farías, Hugo Tiznado.
7. Trabajo: Electrical Properties Of Thin Films Grown By Alternate Atomic Layer Deposition Of Two High-*k* Oxide On The Silicon Substrate presentado en el evento:
- XVII Simposio de Nanociencias y Nanomateriales, en la ciudad de Ensenada, Baja California, México, del 15 al 17 de Junio de 2015, Poster, **Jesus Martinez**, Javier Lopez, Adolfo Jurado, Jorge Vazquez, Brianda Delgado, Alan Navarro, Eduardo Solorio, Oscar Romo, Roberto Machorro, David Domínguez, Eduardo Murillo, Mario Curiel, Nikola Radnev, Mario Farías, Hugo Tiznado.
8. Trabajo: Nondestructive Determination Of Composition Of Depth Profiles On Subnanometer Scales Using Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy presentado en el evento:
- XVII Simposio de Nanociencias y Nanomateriales, en la ciudad de Ensenada, Baja California, México, del 15 al 17 de Junio de 2015, Poster, **Jesus Martinez**, Javier Lopez, Adolfo Jurado,

Jorge Vazquez, Brianda Delgado, Alan Navarro, Eduardo Solorio, Oscar Romo, Roberto Machorro, David Domínguez, Eduardo Murillo, Mario Curiel, Nikola Radnev, Mario Farías, Hugo Tiznado.

9. Trabajo: Study Of The Optical, Morphological And Physicochemical Properties In Dielectric Nanolaminate Films Based On $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ Prepared By Atomic Layer Deposition presentado en el evento:

- XVII Simposio de Nanociencias y Nanomateriales, en la ciudad de Ensenada, Baja California, México, del 15 al 17 de Junio de 2015, Poster, J. López, **J. Martínez**, Eduardo Solorio, Oscar Romo, D. Domínguez, F. Castillon, R. Machorro, M. Farías, H. Tiznado.

10. Trabajo: Study Of The Optical, Morphological And Physicochemical Properties In Dielectric Nanolaminate Films Based On $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Prepared By Thermal Atomic Layer Deposition presentado en el evento:

- XVII Simposio de Nanociencias y Nanomateriales, en la ciudad de Ensenada, Baja California, México, del 15 al 17 de Junio de 2015, Poster, J. López, **J. Martínez**, Eduardo Solorio, Oscar Romo, D. Domínguez, F. Castillon, R. Machorro, M. Farías, H. Tiznado.

11. Trabajo: Thickness Effect on the Optical, Morphological and Physicochemical Properties in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ Nanolaminate Thin Films Prepared by Atomic Layer Deposition presentado en el evento:

- VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Puebla, Puebla, México, del 21 al 25 de Septiembre de 2015, Poster, Javier López Medina, **Jesús Martínez**, Noemí Abundiz, David Domínguez, Felipe Castillón, Roberto Machorro, Mario H. Farías, Hugo Tiznado.

12. Trabajo: Electrical characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanolaminates presentado en el evento:

- VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Puebla, Puebla, México, del 21 al 25 de

Septiembre de 2015, Poster, **Jesús Martínez**, Javier López, Roberto Machorro, David Domínguez, Eduardo Murillo, Mario Curiel, Nikola Radnev, Mario Farías, Hugo Tiznado.

13.Trabajo: Study of the optical, electrical and physicochemical properties in dielectric nanolaminate thin films based on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ prepared by Atomic Layer Deposition presentado en el evento:

- VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Puebla, Puebla, México, del 21 al 25 de Septiembre de 2015, Poster, Javier A. López Medina, **Jesús Martínez**, Noemí Abundiz, David Domínguez, Felipe Castellón, Roberto Machorro, Mario H. Farías, Hugo Tiznado.

14.Trabajo: Electrical characterization of ALD $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ nanolaminates presentado en el evento:

- VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Puebla, Puebla, México, del 21 al 25 de Septiembre de 2015, Oral, **Jesús Martínez**, Javier Lopez, Roberto Machorro, David Domínguez, Eduardo Murillo, Mario Curiel, Nikola Radnev, Mario Farías, Hugo Tiznado.

15.Trabajo: Electrical characterization of ALD $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ nanolaminates presentado en los eventos:

- VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Puebla, Puebla, México, del 21 al 25 de Septiembre de 2015, Oral, **Jesús Martínez**, Javier Lopez, Roberto Machorro, David Domínguez, Eduardo Murillo, Mario Curiel, Nikola Radnev, Mario Farías, Hugo Tiznado.
- IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Mazatlan, Sinaloa, Mexico, del 26 al 30 de Septiembre de 2016, Poster, **Jesús Martínez**, Javier Lopez, Roberto Machorro, David Domínguez, Eduardo Murillo, Mario Curiel, Nikola Radnev, Mario Farías, Hugo Tiznado.

16. Trabajo: Electrical characterization of Y_2O_3/ZrO_2 nanolaminates presentado en el evento:
- VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Puebla, Puebla, México, del 21 al 25 de Septiembre de 2015, Poster, **Jesús Martínez**, Javier Lopez, Roberto Machorro, David Domínguez, Eduardo Murillo, Mario Curiel, Nikola Radnev, Mario Farías, Hugo Tiznado.
17. Trabajo: Comparative studies on electrical properties in nanolaminates films base on Al_2O_3/ZrO_2 and $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$ bilayers presentado en el evento:
- IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Mazatlan, Sinaloa, Mexico, del 26 al 30 de Septiembre de 2016, Oral, **Jesús Martínez**, Javier López, Roberto Machorro, David Domínguez, Eduardo Murillo, Mario Curiel, Nikola Radnev, Mario Farías, Hugo Tiznado.
18. Trabajo: Comparative studies on electrical properties in nanolaminates films base on Y_2O_3 /ZrO_2 and YSZ bilayers presentado en el evento:
- IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Mazatlan, Sinaloa, Mexico, del 26 al 30 de Septiembre de 2016, Poster, **Jesús Martínez**, Javier López, Roberto Machorro, David Domínguez, Eduardo Murillo, Mario Curiel, Nikola Radnev, Mario Farías, Hugo Tiznado.
19. Trabajo: Thickness effect on the optical and morphological properties in Al_2O_3/ZnO nanolaminate thin films prepared by atomic layer presentado en el evento:
- IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, en la ciudad de Mazatlan, Sinaloa, Mexico, del 26 al 30 de Septiembre de 2016, Poster, Javier Alonso Lopez Medina, **Jesús Martínez**, Noemi Abundiz, David Dominguez, Eduardo Murillo, Felipe Castillon, Roberto Machorro, Mario Farias, Hugo Tiznado.

Resumen

Se crecieron películas delgadas en forma de nanolaminado conformados por bicapas de Al_2O_3 y ZnO (AZA), mediante la técnica de depósito por capa atómica utilizando Trimetil aluminio y Dietil zinc como fuente metálica y agua como agente oxidante. Estos nanolaminados se depositaron sobre sustratos de silicio (100) tipo-p. El espesor total de los nanolaminados fue de aproximadamente 100 nm. Se preparó un conjunto de 5 nanolaminados formados por bicapas con espesores de 20, 10, 4, 2 y 0.28 nm. Se caracterizaron mediante elipsometría espectroscópica, microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X y eléctricamente mediante mediciones de capacitancia-voltaje (C-V) y corriente-voltaje (I-V), para poder evaluar su uso potencial en aplicaciones como aislante de compuerta en la tecnología metal-óxido-semiconductor (MOS). Sus valores de constante dieléctrica se encontraron en el rango de 8 a 10.8, dependiendo del espesor de la bicapa. Sus valores de espesor de óxido equivalente (E.O.T.) se encontraron entre 37.8 y 45.5 nm, exhibiendo un voltaje de ruptura que varía de 3 a 60 Volts.

Hipótesis

Mediante la preparación de películas tipo nanolaminado con capas alternadas de dos materiales dieléctricos distintos, variando el espesor de la bicapa y caracterizando mediante técnicas espectroscópicas y microscópicas se pueden encontrar las condiciones para mejorar las propiedades dieléctricas y fabricar capacitores de alta- k .

Objetivo General

El objetivo general es fabricar capacitores de alta- k mediante la variación de la cantidad de bicapas y del espesor de las mismas formadas por Al_2O_3 y ZnO , manteniendo constante el espesor total de los nanolaminados.

Objetivos Particulares

1. Crear películas delgadas, sobre sustratos de silicio (100) tipo-p, en forma de nanolaminado conformados por bicapas de Al_2O_3 y ZnO (AZA), mediante la técnica de depósito por capa atómica utilizando Trimetil aluminio y Dietil zinc como fuente metálica y agua como agente oxidante.
2. Preparar una serie de nanolaminados variando el espesor de la bicapa de 20, 10, 4, 2 y 0.28 nm.
3. Caracterizar las muestras mediante elipsometría espectroscópica, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de transmisión de electrones (TEM), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X.
4. Caracterizar las mismas muestras eléctricamente mediante mediciones de capacitancia-voltaje (C-V) y corriente-voltaje (I-V) para conocer su constante dieléctrica como función del espesor y sus valores de espesor de óxido equivalente (E.O.T.), para poder evaluar su uso potencial en aplicaciones como aislante de compuerta en la tecnología metal-óxido-semiconductor (MOS).

1 Introducción

En esta sección se hablará sobre los dispositivos electrónicos, así como de las necesidades que llevaron a la búsqueda de nuevos materiales (óxidos de alta- k) y los requerimientos que deben de cumplir para llegar a sustituir al óxido de silicio (SiO_2) en la industria de la microelectrónica. También se abordará el depósito por capa atómica y el depósito de una película.

1.1 Transistores

Uno de los dispositivos electrónicos fundamentales son los transistores, ya que actúan como interruptores o amplificadores en todos los circuitos electrónicos modernos para el control de señales o corrientes eléctricas. El primer transistor fue llamado de contacto puntual, Figura 1, y se inventó en 1947 por los físicos William Shockley, John Bardeen y Walter Brattain, siendo patentado en 1948 [1].

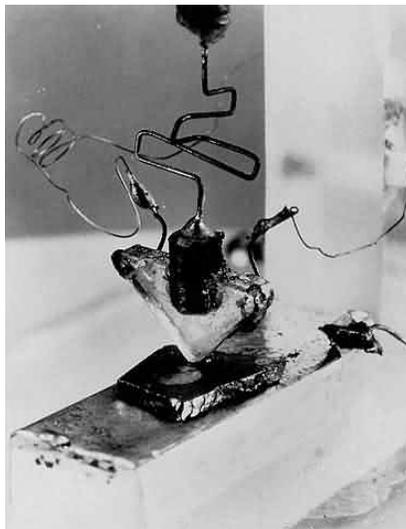


Figura 1.- Transistor de contacto puntual.

El transistor de unión bipolar (*BJT*, por sus siglas en inglés de *Bipolar Junction Transistor*) fue el primer dispositivo amplificador de estado sólido y el iniciador de la revolución de la electrónica de estado sólido. El transistor de efecto de campo

de unión (*JFET*, por sus siglas en inglés de *Junction Field Effect Transistor*) fue el primer transistor de efecto de campo que se presentó en la práctica. Con este transistor nacieron los transistores de efecto de campo (*FET*, por sus siglas en inglés de *Field Effect Transistor*).

Una variante del transistor FET es el transistor MOSFET, donde MOS son las siglas en inglés de Metal-Óxido-Semiconductor. Este transistor es usado para amplificar o conmutar señales electrónicas. Este transistor está compuesto de una compuerta aislada del sustrato, una fuente y un drenado, Figura 2. Funciona mediante la formación de un canal de conducción, entre la fuente y el drenado, a través del capacitor que se encuentra entre el electrodo de la compuerta y el sustrato de silicio, que es el cuerpo del transistor.

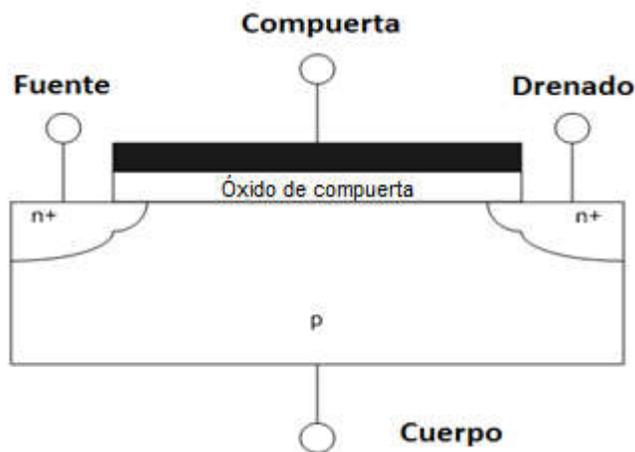


Figura 2.- Sección transversal esquemática (en inglés es “Schematic cross-section”) del transistor MOSFET.

Gracias a la invención y miniaturización de los circuitos integrados por Jack Kilby y *Texas Instruments* en 1950, se ha incrementado la cantidad de transistores que un circuito integrado puede contener. Por esto, en 1965, Gordon Moore formula una ley para describir la tendencia del incremento de transistores conforme avanza el tiempo [2] (Figura 3).

estable, posee alta resistividad eléctrica y una brecha de energía prohibida (en inglés *bandgap*) ancha (8.9 eV). Las películas de SiO₂ preparadas, ya sea por oxidación térmica o por depósito, se han utilizado con mucho éxito como compuertas de transistores en dispositivos electrónicos con más de 1 millón de transistores, también conocidos como dispositivos ULSI (por las siglas en inglés de *ultra-large-scale-integration*). Sin embargo, para las presentes y futuras tecnologías, el SiO₂ tiene un inconveniente que ha sido trascendental: para espesores menores a 1.2 nm, exhibe fugas de corriente eléctrica inaceptablemente altas para los microcircuitos.

Lo anterior lo podemos visualizar si tomamos en cuenta la expresión básica para la capacitancia, donde (k) es la constante dieléctrica del material, ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, (d) es la distancia entre los electrodos y (A) el área de las mismas.

$$C = k\epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1)$$

Nos damos cuenta que, para aumentar la capacidad de integración, manteniendo la misma capacitancia, es necesario disminuir el área (A) que puede ocupar cada capacitor y compensar con una menor distancia (d) entre contactos. Cuando la distancia llega al límite de 1.2 nm es necesario utilizar materiales dieléctricos alternativos de alta constante dieléctrica (*alta-k*), es decir, mayor de 3.9, que es la de SiO₂. De esta manera, se puede aumentar el espesor físico de la capa dieléctrica sin disminuir la capacitancia. La industria ha empezado a introducir materiales dieléctricos de mayor constante dieléctrica (*alta-k*), para evitar o minimizar este problema. Lo anterior dio lugar al término conocido como espesor de óxido equivalente (*EOT*, por sus siglas en inglés de *Equivalent Oxide Thickness*). El EOT es el espesor ($t_{ox\ eq}$) de una capa de SiO₂ ($k = 3.9$) que tenga la misma capacitancia que el dieléctrico alternativo (k_{diel}) con un espesor dado, t_{diel} :

$$\frac{t_{ox\ eq}}{3.9} = \frac{t_{diel}}{k_{diel}} \quad (2)$$

Esta ecuación la podemos expresar de la siguiente manera:

$$t_{ox\ eq} = (3.9) \left(\frac{t_{diel}}{k_{diel}} \right) \quad (3)$$

En consecuencia, para obtener valores pequeños de EOT ó $t_{ox\ eq}$ sin perder las propiedades de bulto del material dieléctrico, la k_{diel} debe ser significativamente más grande que el valor típico para SiO_2 . Por ejemplo, en la figura 4 podemos observar esta equivalencia, donde, al ir aumentando el espesor y la constante dieléctrica, tenemos las mismas propiedades que uno de menor espesor y constante dieléctrica, con la ventaja de que tendría una menor corriente de fuga.

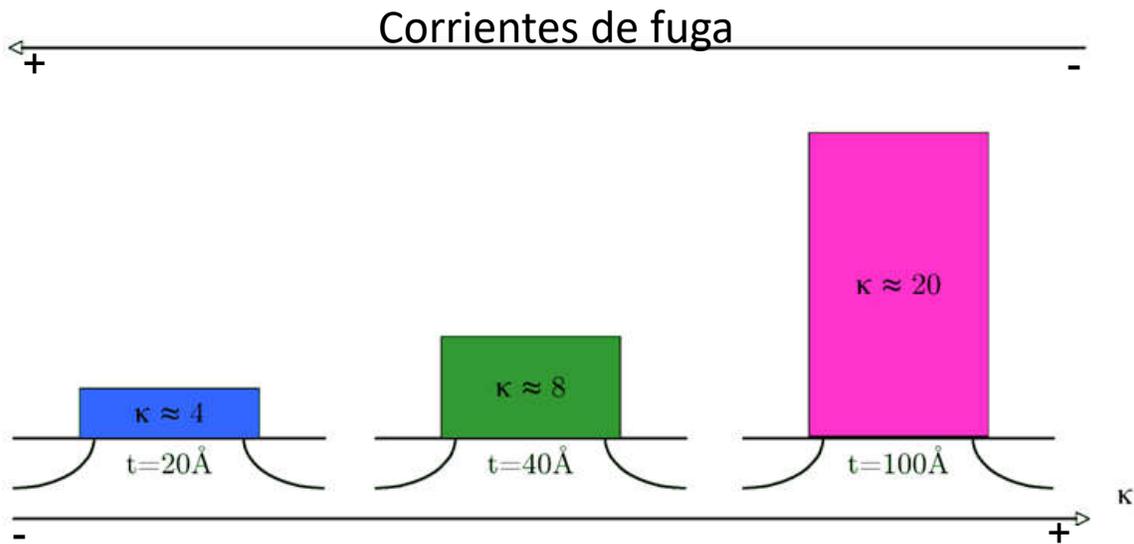


Figura 4.- Representación esquemática del concepto de óxido equivalente.

Entre los diferentes materiales de alta- k propuestos podemos encontrar óxidos puros y combinaciones de ellos mismos, como son los óxidos mixtos. Por ejemplo, entre los óxidos puros encontramos a HfO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 [4–6]. En el caso de los óxidos mixtos podemos hablar de una combinación de óxidos binarios, como el $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y$ y el $\text{Hf}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y$ [7,8]. Otra propuesta es combinar dos o más óxidos puros en forma de nanolaminado, por ejemplo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [7], $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ [9] y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [10].

1.3 Consideraciones para un óxido de alta- k

Como se mencionó anteriormente, los dispositivos a base de SiO_2 presentan limitaciones al reducir su grosor y una de las maneras para aumentar la densidad de transistores es la introducción de nuevos materiales, óxidos de alta- k , los cuales deben de cumplir ciertas consideraciones. En la Figura 5 se muestra una estructura típica de un capacitor de alta- k , el cual también exhibe algunos de los problemas que se presentarían con la introducción de estos materiales.

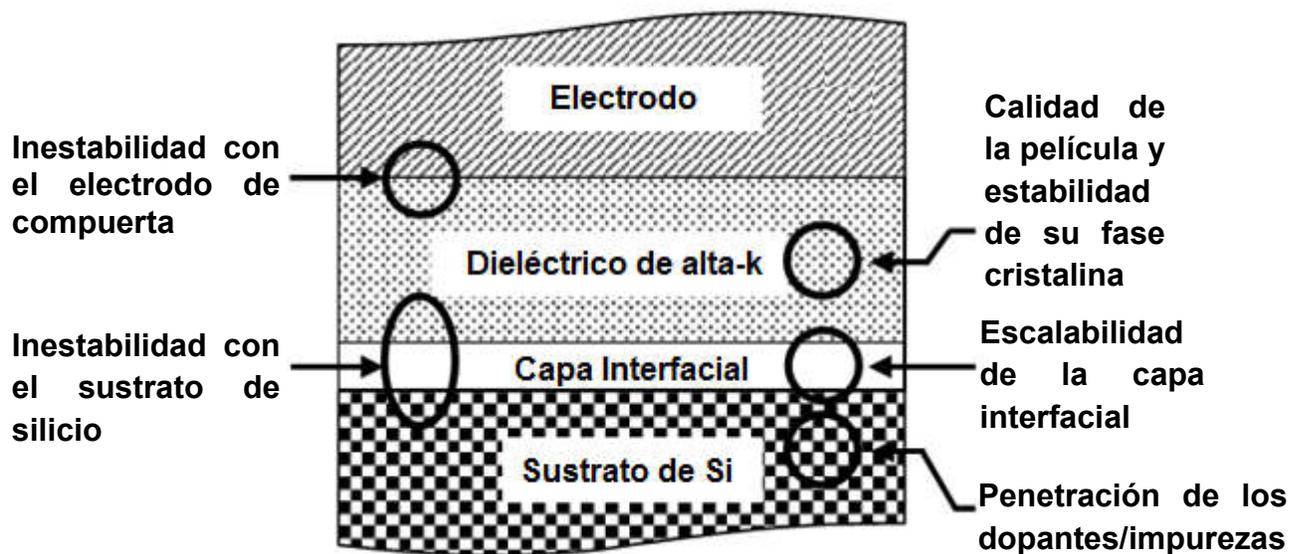


Figura 5.- Posibles problemas en un dispositivo de compuerta de alta- k [11].

1.3.1 Estabilidad térmica con el Silicio

Uno de los criterios más importantes para la selección de un dieléctrico de alta- k , para ser aplicado en un dispositivo convencional a base de silicio (Si), es la estabilidad térmica de la película dieléctrica a reaccionar con el sustrato de Si durante las altas temperaturas que son necesarias para la fabricación del dispositivo. Muchos dieléctricos de alta- k como el TiO_2 , el Ta_2O_5 y el $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_2$, han sido investigados para su aplicación en memorias de acceso dinámico (DRAM). Sin embargo, estos materiales son termodinámicamente inestables al

estar en contacto con el Si para una temperatura típica del proceso de fabricación del dispositivo ($\sim 1000^\circ\text{C}$) [12].

1.3.2 Constante dieléctrica y ancho de banda prohibida

El primer criterio que se tiene que tener en cuenta para reemplazar al SiO_2 ($k=3.9$) como dieléctrico de compuerta es la constante dieléctrica. Otro factor importante es el ancho de banda prohibida del material (*bandgap*), esta propiedad estará altamente relacionada con la corriente de fuga. Como se ha mencionado, la idea de usar un dieléctrico de alta- k es la reducción de la corriente de fuga que tendría un dispositivo fabricado con él.

k	Material	E_g (eV)
3.9	SiO_2	9
7	Si_3N_4	5.3
8.6	ZnO	3.4
9	Al_2O_3	6
15	Y_2O_3	5.5
25	HfO_2	5.9
25	ZrO_2	6
80	TiO_2	3.2
27	YSZ	5

Tabla 1.- Materiales candidatos a dieléctricos de alta- k .

1.3.3 Compatibilidad con el proceso de fabricación

A pesar de todas las propiedades eléctricas y termodinámicas de un dieléctrico de alta- k , no será de utilidad si no puede ser integrado como dieléctrico de compuerta mediante los procesos estándar de fabricación de un dispositivo CMOS a base de Si. Para esto, la estabilidad térmica del dieléctrico durante el proceso de dopado y depósito de los electrodos es un criterio de alta prioridad. Por ejemplo, los silicatos [13,14] y el Al_2O_3 [15,16] presentan una excelente estabilidad térmica durante el proceso de fabricación del dispositivo. Contrariamente, materiales de mayor

constante dieléctrica, como lo son el ZrO_2 [17,18] y el HfO_2 [19], presentan una menor estabilidad a las altas temperaturas ($\sim 1025^\circ C$) [19] de dopado y de los tratamientos térmicos que son llevados a cabo durante la fabricación del dispositivo.

1.3.4 Cristalinidad

La mayoría de los dieléctricos de alta- k considerados como candidatos para la sustitución del SiO_2 son materiales policristalinos. Existen preocupaciones sobre si las fronteras de grano de estos dieléctricos funcionan como canales de conducción para las corrientes de fuga. Sin embargo, no parece ser el caso para algunos dieléctricos policristalinos, ya que el Y_2O_3 y el ZrO_2 presentan muy bajas corrientes de fuga [20,21].

1.4 El Óxido de Zinc

El Óxido de Zinc (ZnO) es un material que se ha estudiado mucho en los últimos años debido a sus propiedades únicas para diferentes aplicaciones. Las propiedades por las que despertó el interés en su estudio son: que es un semiconductor ópticamente transparente en la región del visible y en el infrarrojo cercano en el espectro electromagnético, sus propiedades piezoeléctricas y piezo-ópticas, las cuales lo convierten en un material muy atractivo para desarrollar dispositivos aplicables en las áreas de optoelectrónica, telecomunicaciones, comunicaciones mediante fibras ópticas y áreas de ondas acústicas [22]. Más recientemente, causó un gran interés por su aplicación en el área de dosimetría debido a su alta resistencia a la radiación de alta energía, su estabilidad ante la luz ultra violeta (UV) y su baja toxicidad [23]. También, debido a su alto nivel de energía de banda prohibida (E_g), el ZnO depositado como película delgada se ha usado como capas de ventana en celdas solares [24]. El Óxido de Zinc es un compuesto inorgánico semiconductor que pertenece a la familia II-VI. A temperatura ambiente presenta regularmente una estructura tipo wurzita, que tiene una celda unitaria hexagonal, la cual está formada por enlaces tetragonales debido a la interconexión de dos subestructuras de Zn^{2+} y O^{2-} .

1.5 El Óxido de Aluminio

El óxido de aluminio es un dieléctrico amorfo que posee un ancho de banda grande, el cual puede ayudar a suprimir las corrientes de fuga [25]. También, gracias a que es termodinámicamente estable al contacto con el Si [15,16], ha sido utilizado con otros materiales para mejorar sus propiedades eléctricas, como con el TiO_2 , donde se logra obtener y controlar una constante dieléctrica gigante [26]. También ha sido utilizado para dar estabilidad térmica a materiales de mayor constante dieléctrica como el ZrO_2 [27] y el HfO_2 [10].

Gracias a estas características se eligió hacer nanolaminados de estos dos materiales para probar su posible aplicación como aislante de compuerta en transistores MOS.

1.6 Nanolaminados

Una forma de mejorar las características al combinar materiales, es combinándolos en forma de nanolaminado. Con esto, se puede ajustar la constante dieléctrica y el ancho de banda, y se pueden obtener mejores propiedades, en comparación con óxidos puros o mixtos. Ya han sido reportados nanolaminados de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [26], $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ [9], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [10], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [27], entre otros. Al hacer este tipo de estructuras, los materiales que las componen contribuyen a la polarización del dieléctrico, lo cual permite el cambio, en órdenes de magnitud, de la constante dieléctrica [26].

Al controlar el espesor de las capas que conforman estas estructuras laminadas, se pueden controlar sus propiedades, no solo las eléctricas, sino también las estructurales. Como se ha mencionado, se pueden usar materiales para dar estabilidad térmica a los materiales con los que son combinados.

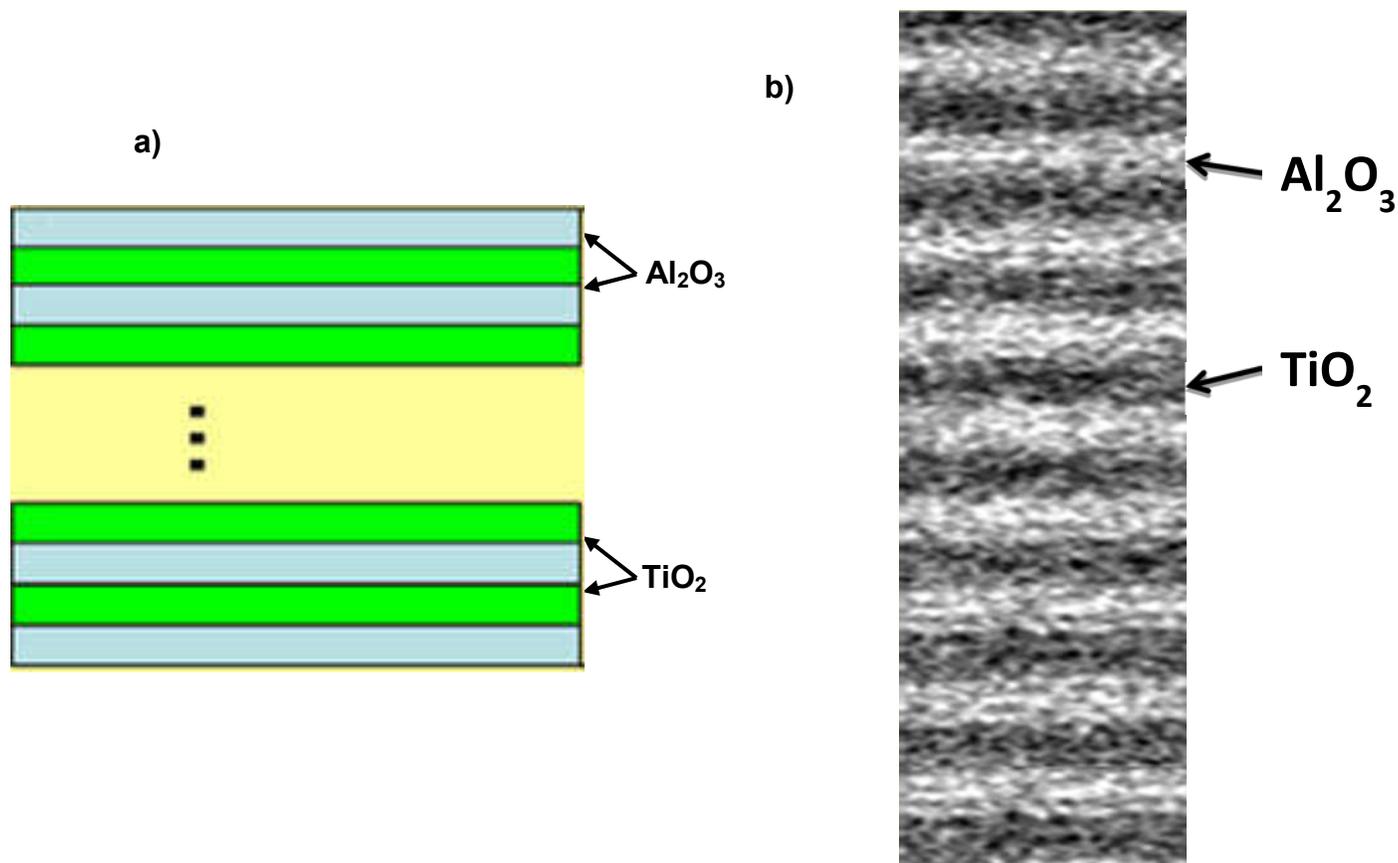


Figura 6.- a) Esquema de un nanolaminado. b) Imagen de TEM de un nanolaminado de Al_2O_3 y TiO_2 [26].

1.6.1 Nanolaminados de ZnO y Al_2O_3

La combinación en nanolaminados de ZnO/ Al_2O_3 es muy importante en diferentes áreas tecnológicas; por ejemplo la combinación Al_2O_3 :ZnO (1:20) es una alternativa de menor costo y de mayor eficiencia al óxido de titanio indio (ITO) como un electrodo transparente selectivo de electrones para celdas solares [28]. Además, como es fácil controlar su resistividad, puede mejorar la confiabilidad de los sistemas microelectromecánicos (*MEMS*, por sus siglas en inglés de *Microelectromechanical systems*) previniendo la generación de cargas estáticas [29]. Usando como recubrimiento una bicapa de Al_2O_3 /ZnO sobre fibras de polipropileno se mejora la conductividad eléctrica del ZnO, comparado a tener un recubrimiento de ZnO puro [30]. Mejorando las propiedades ópticas y eléctricas del ZnO con el Al_2O_3 tiene aplicaciones prometedoras en el campo de los

sensores [31]. Películas de ZnO y Al₂O₃ depositadas mediante depósito por capa atómica han sido utilizadas en la fabricación de transistores de películas delgadas (TFT, por sus siglas en inglés de *Thin Film Transistors*), o bien en TFT flexibles [32,33].

1.7 Depósito por capa atómica (ALD)

El depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés de *Atomic Layer Deposition*) es un método sofisticado de depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés de *Chemical Vapor Deposition*) que fue desarrollado en Finlandia en 1974 y patentado en 1977 [34]. Comparado con los métodos convencionales de CVD, ALD es un método de depósito de películas a bajas temperaturas utilizando fuentes de vapor. Los precursores son pulsados, uno a la vez, a la cámara de reacción, creando dos medias reacciones, cada una saturando la superficie, por lo cual es una técnica auto-limitada. Esto nos asegura que la cantidad de material depositado esté muy controlada, nos permite recubrir superficies porosas y no limita el diseño de dieléctricos, ya que se puede depositar una gran variedad de materiales.

Podemos enlistar algunas de las ventajas de la técnica ALD:

- Control preciso del espesor, depende del número de ciclos realizados durante el depósito y no del tiempo de dosis de precursores metálicos.
- Excelente conformidad y reproducibilidad, que, a diferencia de la técnica de depósito de vapores químicos (CVD), el proceso ALD es independiente de los problemas de homogeneidad de flujo de precursores químicos.
- Facilidad para fabricar multicapas, lo cual es necesario para las futuras tecnologías.
- Se puede depositar una alta variedad de materiales.
- Temperatura de depósito relativamente baja, cercana a 100 °C.

El proceso ALD está dado por el siguiente ciclo de cuatro pasos (Figura 7):

1. Pulso de precursor metálico para saturar la superficie del sustrato.

2. Purga con gas inerte para retirar el exceso de precursor fase gas.
3. Pulso de reactivo para oxidar al precursor previamente adsorbido.
4. Purga con gas inerte para retirar los residuos gaseosos de reacción.

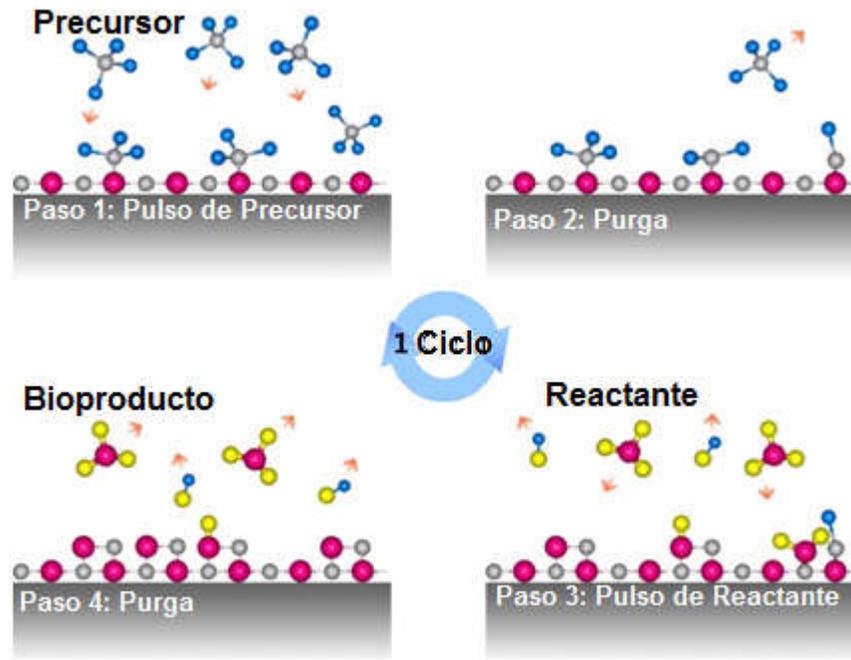


Figura 7.- Ciclo de depósito del método ALD.

Para el depósito de dos o más materiales, los pasos se repiten en el orden deseado para lograr los espesores y la conformación de la estructura que se planea depositar.

Las aplicaciones para las películas depositadas mediante ALD son numerosas. Por ejemplo, el material aislante de óxido de aluminio-titanio (ATO) es una película depositada comercialmente por ALD. La alúmina y la titania son depositadas alternando capas a espesores nanométricos. La película dieléctrica resultante puede ser utilizada en pantallas electroluminiscentes [35].

1.7.1 Crecimiento de películas mediante ALD

El crecimiento de películas mediante ALD es muy similar al de otras técnicas de CVD. Para el estudio del crecimiento de las películas por ALD se pueden usar los mismos principios teóricos que para CVD.

1.7.1.1 Adsorción

En el crecimiento de las películas por ALD existe la llamada "ventana ALD", que se refiere a la saturación de la superficie (una fracción o el total de una capa) del precursor en función de la temperatura, como se muestra en la Figura 8 [36]. Al no saturar la superficie tenemos un crecimiento incompleto de la película. La saturación de la superficie representa la adsorción de precursor por los sitios activos que hay en la superficie del sustrato. Para lograr esto en ALD se requiere controlar el tiempo del pulso del precursor en la cámara del reactor. Al ser demasiado corto este tiempo, no se logra la saturación de la superficie y, al continuar el proceso de depósito, solo crecerá una película en las zonas donde se saturó la superficie. Esto produce una baja tasa de crecimiento. Sin embargo, al tener demasiado precursor después de saturar toda la superficie, si el tiempo de purga es corto se obtendría el proceso de CVD debido a la reacción que se llevaría a cabo en la atmósfera del reactor por el precursor no adsorbido.

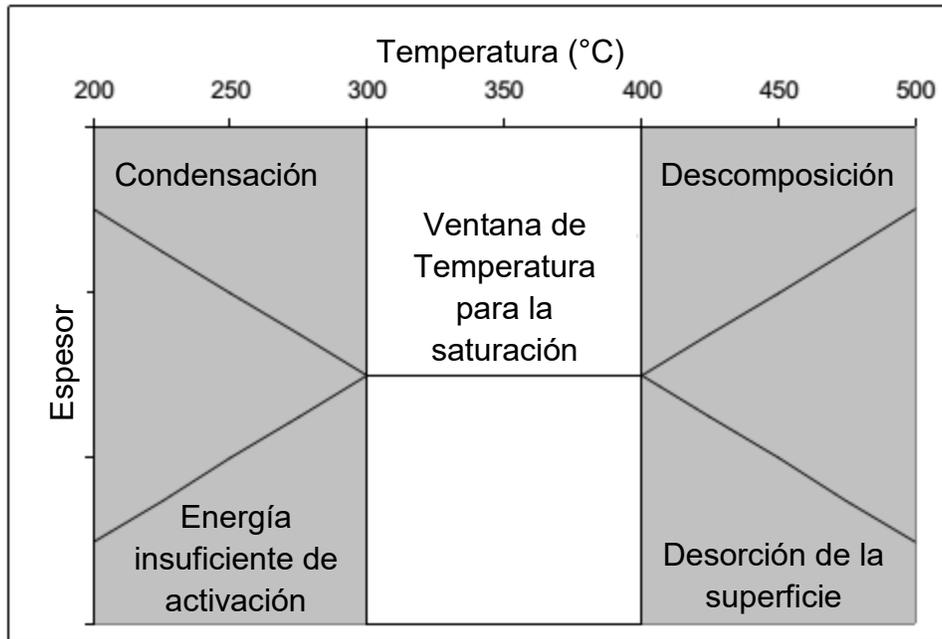


Figura 8.- Esquema de la ventana de temperaturas para la saturación de la superficie [36].

1.7.1.2 Nucleación

Mediante la alternación de ciclos en ALD se puede lograr el grosor de la película deseada. En los métodos tradicionales de CVD, una reacción en la fase gaseosa de los precursores se produce, y las especies moleculares resultantes se adsorben en la superficie. Estas moléculas se unen (nuclean) con las demás resultantes y crece la película. En ALD, los precursores reaccionan en la superficie en lugar de hacerlo en la fase gaseosa. Estas especies moleculares resultantes en la superficie son iguales a las resultantes en el CVD tradicional. Como tal, el tratamiento de nucleación y crecimiento son prácticamente iguales.

1.7.2 Precursores para ALD

La química del precursor es muy importante para el desarrollo de nuevos procesos de ALD. Los precursores deben ser volátiles y térmicamente estables, tanto en su fase vapor durante su dosificación, como en el crecimiento en el contacto con la superficie. En el mejor de los casos, los precursores tienen una quimisorción

rápida en la superficie o una reacción rápida con los enlaces en ella. Esto garantiza un uso eficaz de los precursores y la necesidad de pulsos cortos al momento de ser dosificados. Los precursores también deben llevar a cabo una reacción completa para evitar impurezas en la película depositada.

Los precursores metálicos para ALD se pueden dividir en cinco grupos principales: haluros, complejos *β -diketonate*, alcóxidos, verdaderos organometálicos y amidas [37]. Para la síntesis de óxidos, el segundo precursor debe ser un oxidante. Dependiendo del precursor metálico seleccionado, el oxidante puede ser H_2O , H_2O_2 , O_2 , N_2O , u O_3 .

Debido al rasgo característico del ALD, el crecimiento autolimitado, conlleva a una restricción al momento de la selección de los precursores que se emplean con éxito en los métodos de CVD, por lo cual no todos pueden ser explotados en ALD. El mecanismo de crecimiento autolimitado se basa, en gran medida, en las reacciones de intercambio que ocurren en la superficie al ser aplicados alternadamente. Por esto, siempre se requerirán al menos dos precursores en un proceso ALD, en nuestro caso, uno será nuestra molécula orgánica con el metal a depositar el cual llamaremos reactivo y un segundo que proporcionara nuestro agente oxidante el cual llamaremos reactante. Estos precursores también tienen que ser estables para que no se auto-descompongan.

2 Metodología Experimental

En esta sección se detallara del procedimiento que se siguió para sintetizar la serie de nanolaminados y su posterior caracterización. Se explican brevemente las técnicas de caracterización utilizadas y los equipos que se usaron.

2.1 Síntesis de nanolaminados

Como se mencionó anteriormente, el Depósito por Capa Atómica es una técnica que consiste en una reacción química auto-limitada por la superficie, la cual típicamente consiste en dos medias reacciones secuenciales, sobre la superficie del sustrato. Esto hace que la química del precursor determine la tasa de crecimiento, lo cual es una característica muy importante en ALD.

Se depositaron nanolaminados a base de Al_2O_3 y ZnO en sustratos de silicio (Si) tipo-p con una orientación cristalina (100), utilizando un sistema Beneq TFS 200, a una temperatura de sustrato de 200 °C. A los sustratos de Si se les removió el contaminante orgánico presente en su superficie colocándolos en un baño ultrasónico a 50 °C durante 15 minutos en una solución de acetona, isopropanol, etanol y metanol. Para remover cualquier residuo restante de la solución usada durante el baño ultrasónico, se limpiaron los sustratos con isopropanol grado reactivo y se secaron con nitrógeno de ultra alta pureza, 99.999% (N_2 UHP).

Los precursores metálicos utilizados durante el estudio fueron Trimethylaluminum (TMA) y Diethylzinc (DEZ), de Strem Chemical y Sigma Aldrich, respectivamente. El agente oxidante utilizado durante la síntesis fue agua deionizada y como gas de arrastre se utilizó N_2 UHP. Los tiempos de los ciclos necesarios para cada uno de las capas se presentan en la tabla 2.

	TMA (ms)	H₂O (ms)	DEZ (ms)	H₂O (ms)
Dosis	20	30	30	30
Purga	500	750	500	750

Tabla 2.- Tiempos de los ciclos ALD.

En la Figura 9 podemos observar la arquitectura de los nanolaminados. Estos nanolaminados están preparados mediante bicapas de Al₂O₃ y ZnO, las cuales se variaron para obtener un espesor de 0.28 nm a 20 nm, como se indica en la tabla 3. La relación del espesor entre las capas se mantuvo de 1:1 en las películas con bicapas de mayor tamaño, mientras que fue de 1:1.8 en las películas con la bicapa más pequeña. Bajo estas condiciones, el espesor individual de cada capa se varió sistemáticamente de 0.1 nm a 10 nm para el Al₂O₃ y de 0.18 nm a 10 nm para el ZnO (Ver tabla 3). No es posible hacer una capa de ZnO menor que 0.18 nm ya que ese es el espesor de la monocapa. El crecimiento de los nanolaminados se realizó depositando primero una capa de Al₂O₃ (etiquetada A) seguida de una de ZnO (etiquetada Z). La secuencia utilizada para obtener el nanolaminado fue la siguiente AZAZ...AZ, hasta obtener un total aproximado de 100 nm. Todos los nanolaminados fueron terminados con un depósito de una capa de Al₂O₃ del espesor correspondiente a la capa individual que conforma la bicapa correspondiente. Esta última capa aislante se depositó para lograr una reducción de las corrientes de fuga y el aumento del voltaje de ruptura de los capacitores MOS.

Nanolaminado	Al ₂ O ₃		ZnO		Espesor de la Bicapa (nm)	Número de Bicapas	Capa terminal (Al ₂ O ₃)	
	Espesor (nm)	Ciclos ALD	Espesor (nm)	Ciclos ALD			Espesor (nm)	Ciclos ALD
AZA0.28	0.1	1	0.18	1	0.28	500	0.1	1
AZA0.38	0.2	2	0.18	1	0.38	272	0.2	2
AZA2	1	10	0.9	5	1.9	50	1	10
AZA10	5	50	5.4	30	10.4	10	5	50
AZA20	10	100	10.8	60	20.8	5	10	100

Tabla 3.- Espesores y ciclos de las capas de Al₂O₃, de ZnO y de las bicapas, para el conjunto de las muestras de nanolaminados preparados.

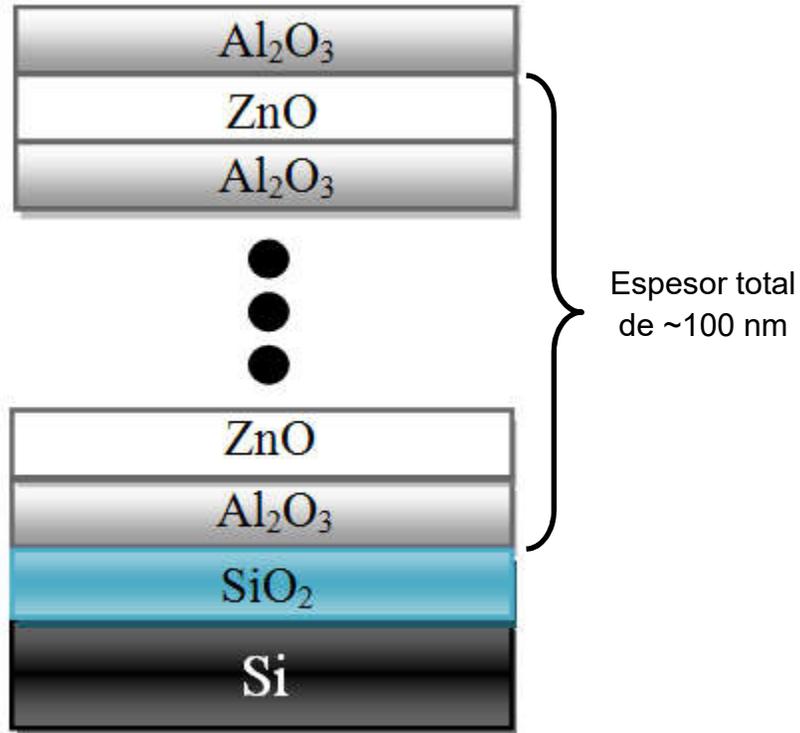


Figura 9.- Arquitectura de los nanolaminados.

Con tal de optimizar el proceso de ALD para el crecimiento de los nanolaminados, se probaron diferentes dosis de precursor y tiempos de purga hasta encontrar las indicadas. Por ejemplo, siguiendo el proceso de crecimiento del nanolaminado AZA20, primero se deposita una capa de 10 nm, equivalente a 100 ciclos de TMA y H₂O, lo cual tiene una tasa de crecimiento de 0.1 nm/ciclo. Después, se depositan 10 nm de ZnO, equivalentes a 60 ciclos de DEZ y H₂O, esto lleva una tasa de crecimiento de 0.18 nm/ciclo. Mediante este proceso se completa la primer bicapa del nanolaminado. Repitiendo este proceso durante cinco ocasiones, se llega a un espesor total de 100 nm. Finalmente, para cerrar el nanolaminado se deposita una capa de Al₂O₃ del mismo espesor que las capas ya depositadas (en este caso, de 10 nm). Siguiendo este mismo procedimiento se depositaron los demás nanolaminados, considerando sus respectivos espesores.

2.2 Caracterización de los nanolaminados

Para observar el efecto de la interacción entre los óxidos que conforman los nanolaminados y considerando que las propiedades que se desean estudiar dependen del espesor, son necesarias las siguientes técnicas de caracterización para conocer los efectos producidos en los nanolaminados.

2.2.1 Elipsometría espectroscópica

La elipsometría espectroscópica provee información acerca del espesor de una película delgada, previsto que se conozcan sus constantes ópticas, tales como el índice de refracción y el coeficiente de extinción. En el proceso de elipsometría, un haz de luz polarizada, típicamente con energía en el rango de 1.5 a 5 eV, incide sobre una película delgada y se mide el cambio del estado de polarización de la luz reflejada. La naturaleza exacta del cambio de polarización es función de las propiedades de la muestra, tales como la composición química del bulto de la película y de la interface, el espesor, la porosidad, la rugosidad, el índice de refracción y el coeficiente de extinción. En el caso de materiales nanolaminados a base de películas delgadas, donde no se conocen las constantes ópticas, la elipsometría puede dar información acerca de tales parámetros. La profundidad de análisis es prácticamente infinita, comparada con otras técnicas; es decir, penetra todo el espesor de la película hasta el sustrato. Sólo depende de que la intensidad de la luz reflejada sea suficientemente intensa para el detector.

Las mediciones se realizaron en un equipo marca J.A. Wollam, modelo M2000U, bajo cuatro ángulos diferentes de incidencia (45, 55, 65 y 75°) con respecto a la normal, en un rango de longitudes de onda de 300 a 1200 nm.

2.2.2 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (*SEM*, por sus siglas en inglés de *Scanning Electron Microscopy*) es una técnica de microscopia electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra, utilizando las interacciones electrón-materia. Esta técnica aprovecha un haz de electrones

precisamente enfocado, en lugar de un haz de luz, tanto para estimular como para formar la imagen. Los equipos de SEM poseen una gran profundidad de campo, que permite enfocar a la vez, una gran parte de la muestra. También producen imágenes de alta resolución, de forma que se pueden examinar características muy finas de la muestra con gran amplificación.

Se realizaron mediciones de sección transversal para poder corroborar los espesores obtenidos mediante elipsometría. Estas mediciones se realizaron en un equipo marca JOEL, modelo JIB-4500, el cual, además de realizar microscopia, cuenta con un haz de iones enfocados (*FIB*, por sus siglas en inglés).

2.2.3 Microscopia de transmisión de electrones

La microscopia electrónica de transmisión (*TEM*, por sus siglas en inglés de *Transmission Electron Microscopy*) es una técnica que genera un difractograma por electrones difractados al pasar a través de la muestra, este difractograma puede ser convertido en imágenes mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones.

El poder de resolución depende de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo (la que producen la primera imagen) siendo $d_{\min} \propto Cs^{1/3}\lambda^{2/3}$, donde Cs es el coeficiente de aberración esférica de las lentes del objetivo. En las mejores condiciones con aparatos buenos se puede obtener una resolución de aproximadamente 1.5 Å. Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización. Microcristales muy delgados son los ideales (espesor < 500 Å) y se deben tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización. Las imágenes se pueden comparar con las generadas/calculadas a partir de una estructura modelo y de unas condiciones de focalización determinadas. La imagen viene dominada por la presencia de átomos pesados ya que el factor de dispersión de los electrones varía mucho con el número atómico. También es importante

recordar que la imagen que se graba es la proyección de la estructura a lo largo de la dirección del haz lo que conlleva problemas a la hora de la interpretación de las imágenes. No hay una forma directa de reconstruir la estructura tridimensional de un material a partir de una proyección determinada a lo largo de un eje.

Estas mediciones se realizaron en un equipo marca JEOL JEM-2100F (STEM) con cañón de electrones tipo emisión de campo-Schottky, modo barrido, adquisición digital de imágenes, análisis químico por medio de espectroscopia de dispersión de energía (EDS), mapas y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS).

2.2.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), es una técnica de análisis químico de la superficie, la cual se basa en el fenómeno físico conocido como efecto fotoeléctrico. En el proceso XPS se hace incidir radiación de rayos-X sobre una muestra para inducir la emisión de electrones (fotoelectrones) de los diferentes orbitales atómicos. Los fotoelectrones son, entonces, separados y detectados por un analizador de electrones en base a su energía cinética, para producir un espectro de intensidad de fotoelectrones contra su energía. La energía de los fotoelectrones de los niveles internos es característica de los elementos presentes en la muestra y los enlaces químicos entre estos átomos. Con las intensidades de los picos característicos de los fotoelectrones se puede determinar cuantitativamente la composición química relativa de la muestra analizada, lo cual es una de las principales aplicaciones de esta espectroscopia. En particular, la energía característica de las transiciones medidas en XPS es sensible al estado químico de oxidación de los átomos analizados presentes en la muestra, con lo cual es posible estimar el efecto donador/aceptor de electrones con otros átomos cercanos. Es decir, podemos obtener información sobre las interacciones químicas entre los átomos de una película a nivel de interacción entre los electrones valentes.

XPS es una técnica de análisis de superficie. La profundidad del análisis depende del camino libre medio inelástico de los fotoelectrones (*IMFP*, por sus siglas en inglés de *Inelastic Mean Free Path*), la cual es función de su energía cinética (*KE*, por sus siglas en inglés de *Kinetic Energy*). El IMFP es la distancia promedio en que un electrón con una energía dada viaja entre dos colisiones inelásticas sucesivas. Esta característica se puede aprovechar para estimar el espesor de una película delgada, donde la intensidad de los picos característicos del sustrato se atenuará en función del espesor de la película delgada.

Las mediciones de XPS fueron llevadas a cabo en un equipo marca SPECS de alta resolución, el cual cuenta con una fuente de rayos-X de Aluminio (energía 1486.6 eV) y un analizador PHOIBOS 150 WAL con lente de ángulo grande.

2.2.4.1 Camino Libre Medio Inelástico

El camino libre medio inelástico se puede obtener mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda_{IMFP} = \frac{E}{E_p^2 \left[\beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right]} (\text{\AA}) \quad (4)$$

dónde:

E: es la energía del electrón $\gamma = 0.91\rho^{-0.50}$

C: es 1.97-0.91U ρ : es la densidad (gr/cm³)

D: es 53.4-20.8U $\beta = -0.1 + \frac{0.944}{(E_p^2 + E_g)^{1/2}} + 0.069\rho^{0.1}$

$U = \frac{E_p}{8 \cdot 294}$ E_g : es el ancho de banda de energía prohibida

E_p : es la energía del plasmón

Al ser graficada esta ecuación nos daría una curva como la siguiente:

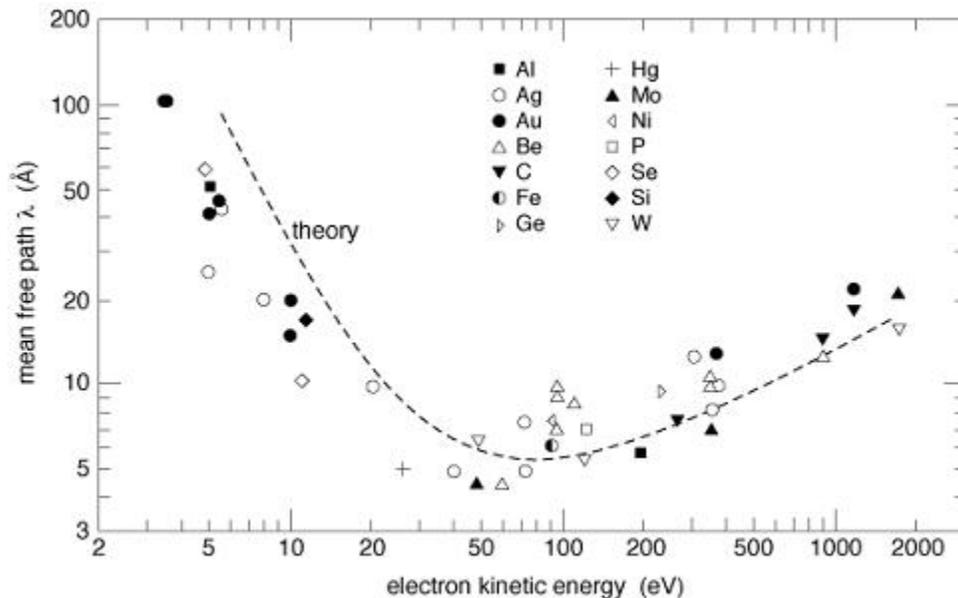


Figura 10.- Curva teórica (λ_{IMFP}) de acuerdo con la ecuación 4 y resultados experimentales del IMFP de varios elementos.

2.2.5 Difracción de rayos-X

Los patrones de difracción de rayos-X (DRX) contienen información sobre la composición y las fases cristalográficas del material, tamaño de grano, tensión de red y fronteras de grano, entre otras. En esta técnica se hace incidir un haz de rayos-X sobre un sólido y, si es cristalino, se difracta constructivamente el haz a ciertos ángulos. Esto genera un patrón de difracción que está relacionado con la distribución periódica de los átomos, es decir, con la estructura cristalina.

Las mediciones de DRX fueron llevadas a cabo en un difractómetro marca PANalytical, tipo X'pert Pro MRD, con fuente de Cu-K α .

2.2.6 Depósito de electrodos

El primer paso que se realizó para la obtención de las propiedades dieléctricas de los nanolaminados fue la fabricación de capacitores MOS. Se seleccionaron capacitores MOS pensando en la aplicación de los nanolaminados como aislantes de compuerta de un transistor MOS. Estos capacitores se fabricaron mediante la evaporación de oro para la adición de los electrodos, tanto superiores como inferiores (Figura 11). Esta evaporación fue llevada a cabo en una evaporadora térmica marca JEOL, modelo JEE-400. En la fabricación del electrodo superior se utilizó una mascarilla con perforaciones circulares de 1 mm de diámetro, mientras que en el caso del electrodo inferior, su tamaño corresponde a toda el área de la oblea de Si utilizada como sustrato (Figura 12). Para el depósito de estos electrodos se calentó un filamento de tungsteno mediante una corriente de 25 amperes, durante un tiempo de 3 minutos, con la muestra al vacío a una presión de aproximadamente 1×10^{-3} Pa.

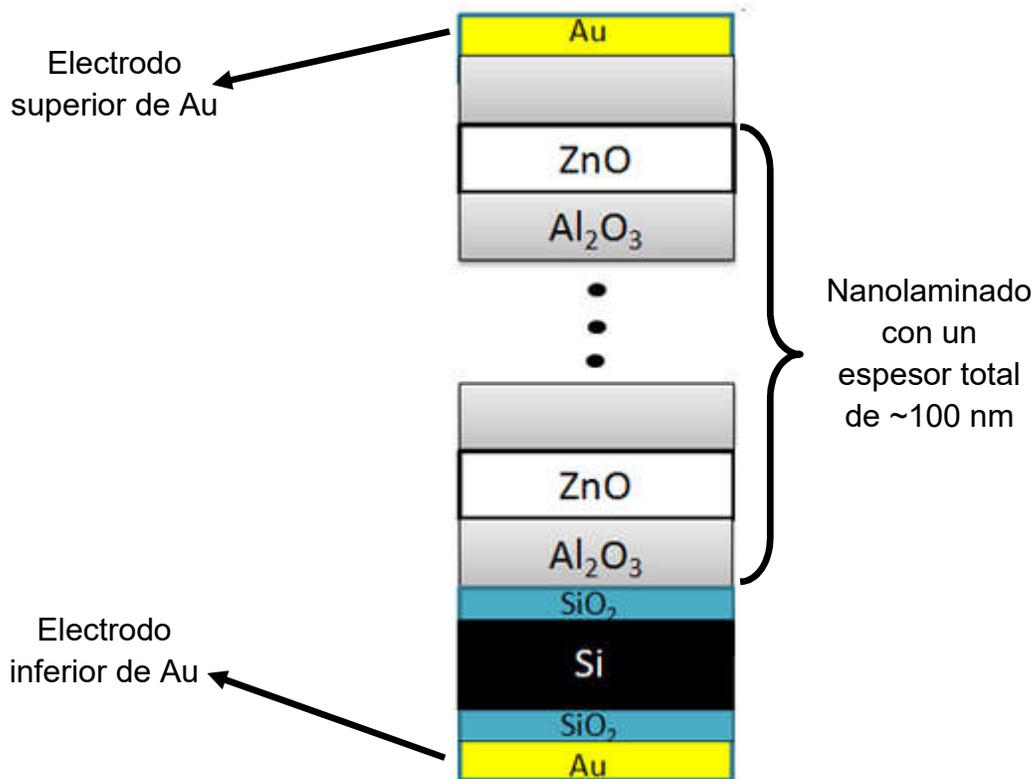


Figura 11.- Arquitectura de los capacitores MOS.

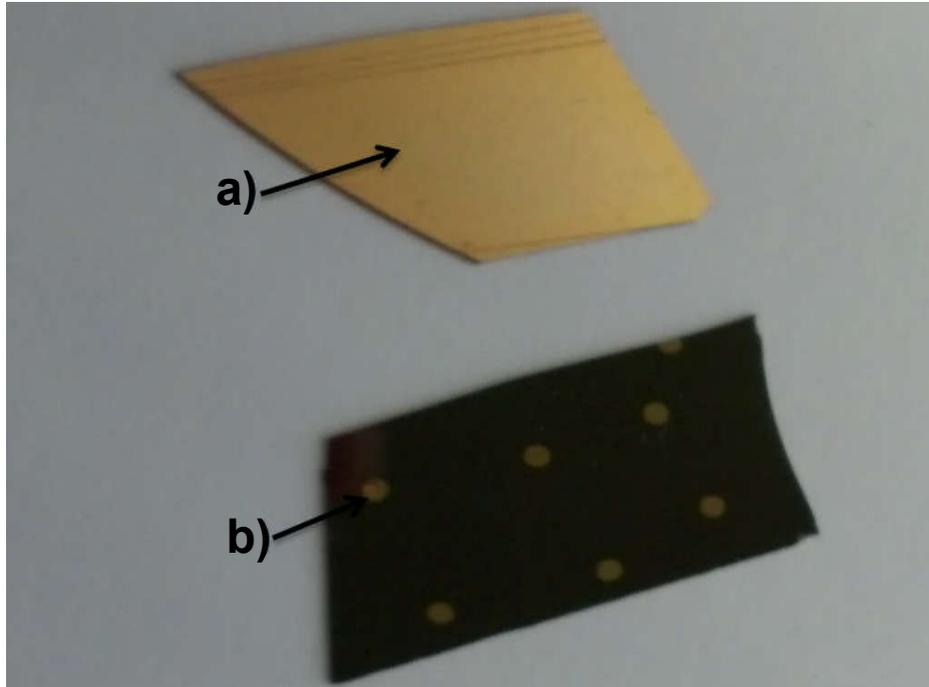


Figura 12.- Fotografía de los capacitores fabricados. En a) se puede ver el electrodo inferior de Au cubriendo toda la superficie y en b) se pueden observar los electrodos superiores de Au de 1 mm de diámetro.

2.2.7 Mediciones de Capacitancia versus Voltaje

Las mediciones de capacitancia versus voltaje (C-V) se utilizan ampliamente para determinar los parámetros eléctricos de semiconductores, en particular en las estructuras de capacitores MOS y MOSFET. Sin embargo, otros tipos de dispositivos semiconductores, así como sus tecnologías, también se pueden caracterizar con las mediciones de C-V, incluyendo los diodos p-n transistores de unión bipolar (BJT), los JFET, los dispositivos compuestos de materiales III-V, las células fotovoltaicas, los dispositivos de MEMS, las pantallas TFT de materiales orgánicos, los fotodiodos, los nanotubos de carbono (CNT) y muchos otros.

La naturaleza fundamental de estas mediciones los hace útiles en una amplia gama de aplicaciones y disciplinas. Se utilizan en los laboratorios de investigación de universidades y fábricas de semiconductores para evaluar nuevos materiales, procesos, dispositivos y circuitos. El procedimiento para tomar mediciones de C-V

implica la aplicación de voltajes de polarización de corriente directa (CD) a través del capacitor, mientras que se hacen las mediciones con una señal de corriente alterna (CA) con pequeña amplitud. Por lo general, corriente alterna con frecuencias en el rango de 10 kHz a 1 MHz y una amplitud entre 10 y 25 mV se utilizan para estas mediciones.

Las mediciones C-V fueron llevadas a cabo en un equipo marca Keithley, modelo 4200 SCS. Se realizaron a oscuras para evitar portadores de carga generados por la luz, utilizando una señal de AC de 25 mV con una frecuencia de 100 KHz, la cual es la más estable para este tipo de mediciones, sobre una señal de CD, con un paso de 50 mV entre los puntos de medición. Todas las mediciones se realizaron en oscuridad dentro de una caja de Faraday, con la intención de cargas no controladas en la concentración de portadores del semiconductor [38].

2.2.8 Mediciones de Corriente versus Voltaje

Las mediciones de corriente versus voltaje (I-V) son mediciones muy importantes para determinar el tiempo de vida de un material dieléctrico. Nos dicen el voltaje máximo necesario para romper un material dieléctrico. En este punto, una parte del dieléctrico permite la conducción a través de él; en este caso, del nanolaminado. Estas mediciones nos permiten conocer los mecanismos de conducción de los portadores a través de los nanolaminados, así como las trampas presentes en el interior del material.

Las mediciones I-V fueron realizadas en un equipo marca Keithley, modelo 4200 SCS, utilizando un paso de 100 mV por punto de medición, hasta llegar al voltaje máximo de ruptura del material.

3 Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los nanolaminados, así como una discusión de ellos.

3.1 Medición del espesor

3.1.1 Elipsometría y SEM

Como se mencionó en el capítulo 2, la elipsometría es una poderosa herramienta para la obtención de los espesores de nanolaminados, así como la obtención de sus características ópticas. En este caso se utilizó una variante de la técnica, llamada espectroscopia elipsométrica de ángulo variable (*VASE*, por sus siglas en inglés de *Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry*). Las mediciones realizadas mediante *VASE* son más confiables cuando la superficie a estudiar es más refractiva, lo cual se cumple en este caso, ya que los nanolaminados están formados por óxidos que fueron depositados sobre sustratos de Si (100). Una vez tomadas las medidas elipsométricas de los parámetros Δ y Ψ en función de la longitud de onda, se ajustan los datos experimentales utilizando un modelo físico que incluye un sustrato y las películas estudiadas. Estos parámetros son el cambio de fase, Δ , que ocurre sobre la reflexión y el ángulo, Ψ , cuya tangente es la razón entre la reflectividad de la luz polarizada en el plano de incidencia entre la reflectividad polarizada perpendicular del plano de incidencia. En Tabla 4 se presenta comparación entre los espesores esperados y obtenidos con espectroscopia elipsométrica.

Espesor (nm)		
Nanolaminado	Nominal	VASE
AZA0.28	136	86±2
AZA0.38	100	87±2
AZA2	93	97±2
AZA10	105	99±2
AZA20	110	109±2

Tabla 4.- Espesores esperados y obtenidos de los nanolaminados.

Una manera de corroborar los valores obtenidos en VASE, mediante una medición más directa, es la de hacer observaciones con el SEM en modo de sección transversal. En la Figura 13 podemos observar dos micrografías de los nanolaminados.

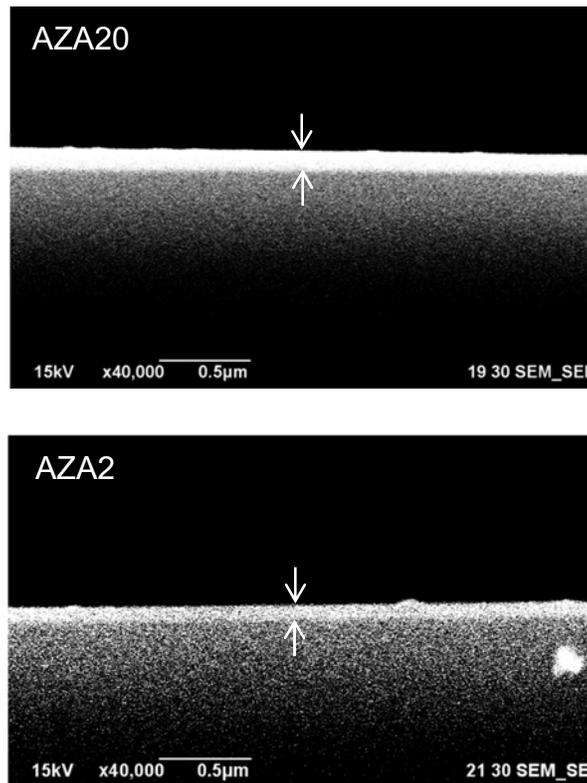


Figura 13.- SEM de sección transversal de las muestras AZA20 y AZA2.

Al ser medidos los espesores se obtuvieron valores muy cercanos a los medidos mediante VASE, los cuales nos corroboran que esos valores son los correspondientes de cada nanolaminado y pueden ser usados para los cálculos de la constante dieléctrica y del espesor de óxido equivalente (EOT).

Nanolaminado	VASE	SEM
AZA0.28	86±2	84±2
AZA0.38	87±2	85±2
AZA2	97±2	95±2
AZA10	99±2	97±2
AZA20	109±2	107±2

Tabla 5.- Comparación de los espesores obtenidos por VASE y mediante SEM.

Los espesores obtenidos mediante estas dos técnicas son diferentes a los que se calcularon en un principio mediante el uso de las tasas individuales de crecimiento para cada precursor utilizado en este trabajo. Esta diferencia es debida al proceso de crecimiento de los nanolaminados, que, como se mencionó en el capítulo uno, el crecimiento de nanolaminados mediante ALD es igual al de CVD, componiéndose de dos etapas, adsorción y nucleación. La etapa de nucleación es crítica para el crecimiento de los nanolaminados, ya que, durante los periodos de nucleación, la tasa de crecimiento se incrementa hasta alcanzar el valor que se conoce de los materiales puros. De esta forma, al mantener la misma cantidad de ciclos utilizados para el crecimiento de materiales puros, la tasa de crecimiento se reduce al intentar nuclear Al_2O_3 sobre ZnO y viceversa [39]. Este tipo de periodos de reducción de la tasa de crecimiento puede ser observado en el depósito de nanolaminados compuestos [40–45]. La reducción de crecimiento puede deberse a dos factores, ya sea a tener un bajo número de sitios activos durante del depósito [42] o a una reducción de la reactividad de los sitios reactivos [41,43–45]. Ha sido reportado que para el caso de crecimiento de Al_2O_3 seguido de pulsos DEZ, la reducción de la tasa de crecimiento es resultado de la deficiencia de grupos hidroxilos en la superficie [39], ya que a altas temperaturas hay una

reducción de los grupos hidroxilos que cubren la superficie [46]. Para el caso del ZnO seguido de TMA se pueden aplicar argumentos parecidos.

3.2 Propiedades estructurales y fisicoquímicas

3.2.1 TEM

Para comprobar la estructura de los nanolaminados se hicieron observaciones en TEM (Figura 3). En la Figura 3a) se muestra una imagen de la estructura nanolaminada de AZA20. Se notan capas uniformes, de espesores constantes y bien definidos, tanto de cada compuesto como de las bicapas, a lo largo de las películas. Se observa una delgada capa de SiO₂ nativo, de aproximadamente 2 nm, sobre el sustrato de Si, el cual se encuentra en la parte inferior. Seguida de esta capa de SiO₂ se pueden observar 6 líneas brillantes correspondientes al Al₂O₃ y 5 líneas más oscuras que pertenecen al ZnO. Cada una de estas líneas tiene un espesor aproximado de 10 nm y un espesor total del nanolaminado aproximado de 109 nm (medido directamente de la imagen). Este valor de espesor es muy cercano al obtenido mediante VASE.

En la Figura 3b) se muestra una magnificación de alta resolución de la primer bicapa depositada del nanolaminado AZA20. Se puede observar que la capa de Al₂O₃ es amorfa, mientras que en la capa de ZnO se puede observar claramente la presencia de franjas, indicando la formación de regiones cristalinas de ZnO. Adicionalmente, se aprecia que la región de la interfaz ZnO/Al₂O₃ comprende unos pocos nanómetros de ancho (encerrado en la elipse). Como comparación, se puede ver que la región de la interface Al₂O₃/SiO₂ (parte baja de la figura) es más abrupta.

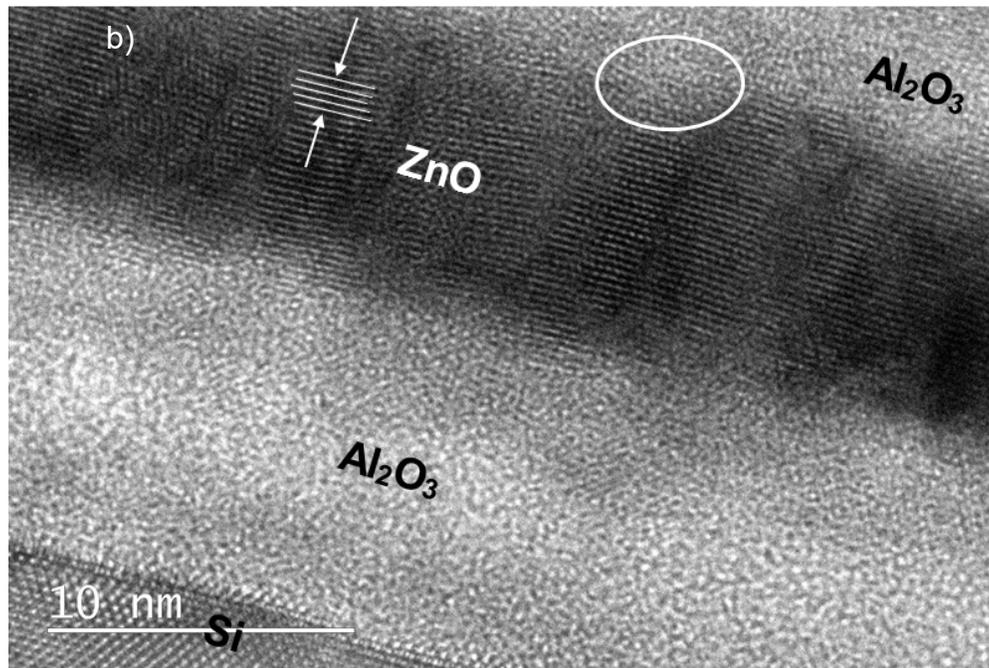
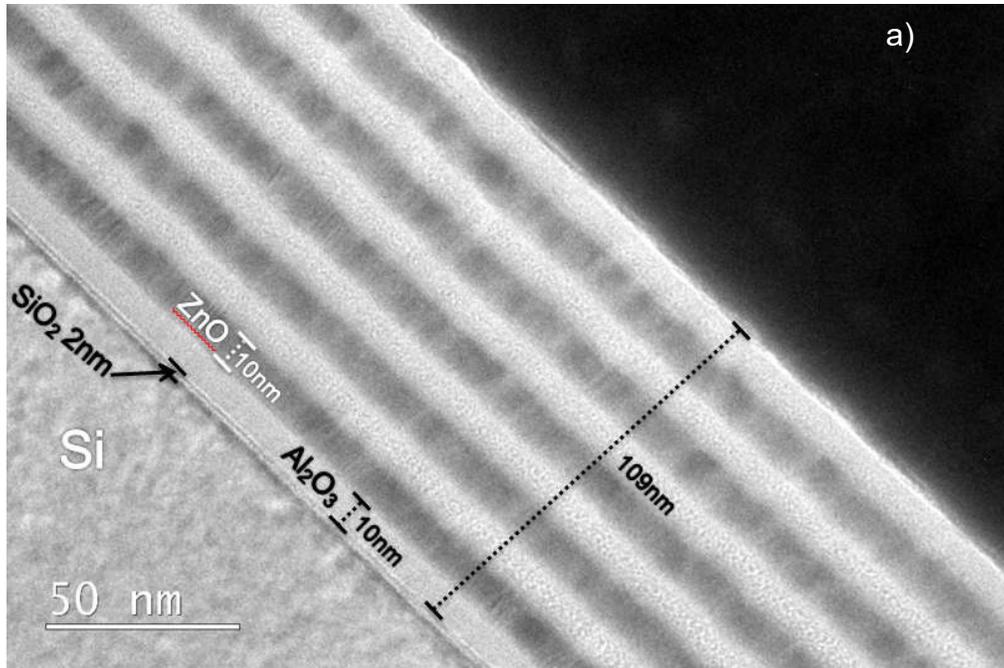


Figura 14.- Imagen de TEM para el nanolaminado AZA20 a) estructura nanolaminada, b) Primer bicapa formada después del sustrato de Si.

3.2.2 DRX

Los patrones de DRX (Figura 15) muestran la transición de los nanolaminados desde una fase amorfa hasta una cristalina al aumentar el espesor de cada una de las bicapas que lo conforman. Los picos que se presentan son los correspondientes al ZnO; el primero de estos picos está presente en 47.22° , correspondiente al plano cristalino (102) y, al aumentar el espesor de las bicapas a 10 nm y 20 nm, se muestra un nuevo pico en 34.75° , el cual corresponde al plano cristalino (002) [47]. También tenemos la presencia de un tercer pico agudo y de intensidad moderada en 42.79° . Este pico no coincide con difracciones de ninguno de los materiales de la muestra y se especula que podría deberse a deformación de la red en alguna de las interfaces. La transición de estos picos es debida a la transición del ZnO de una fase amorfa a una cristalina al ir aumentando el espesor de la bicapa, como se puede observar en la Figura 14. A partir de los 2 nm de espesor de la bicapa se inicia la formación del primero de los picos, presentándose aquí el espesor necesario para el inicio de la cristianización del ZnO [48].

Como podemos observar en la Figura 15, al aumentar el espesor de la bicapa permite un inicio de la cristalización del ZnO sobre el Al_2O_3 amorfo. Al tener un espesor de 2 nm (AZA2) de bicapa, se presenta muy baja cristalinidad de la estructura cristalina del ZnO. Al aumentar el espesor de las bicapas hay un aumento del parámetro de red (c) del ZnO, el cual genera una posible incorporación intersticial de Al en la estructura del ZnO, en la interface que se encuentra presente entre los nanolaminados de ZnO y Al_2O_3 [49]. Al aumentar el espesor de las bicapas se logra que el parámetro de red del ZnO vuelva a tener los mismos valores que si se tratara de una película simple de ZnO, esto nos permite decir que en nanolaminados de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, el Al_2O_3 puede llegar a disminuir o suprimir la cristalinidad del ZnO y que, a espesores menores a 2 nm o menos, logra que el ZnO crezca totalmente amorfo [49].

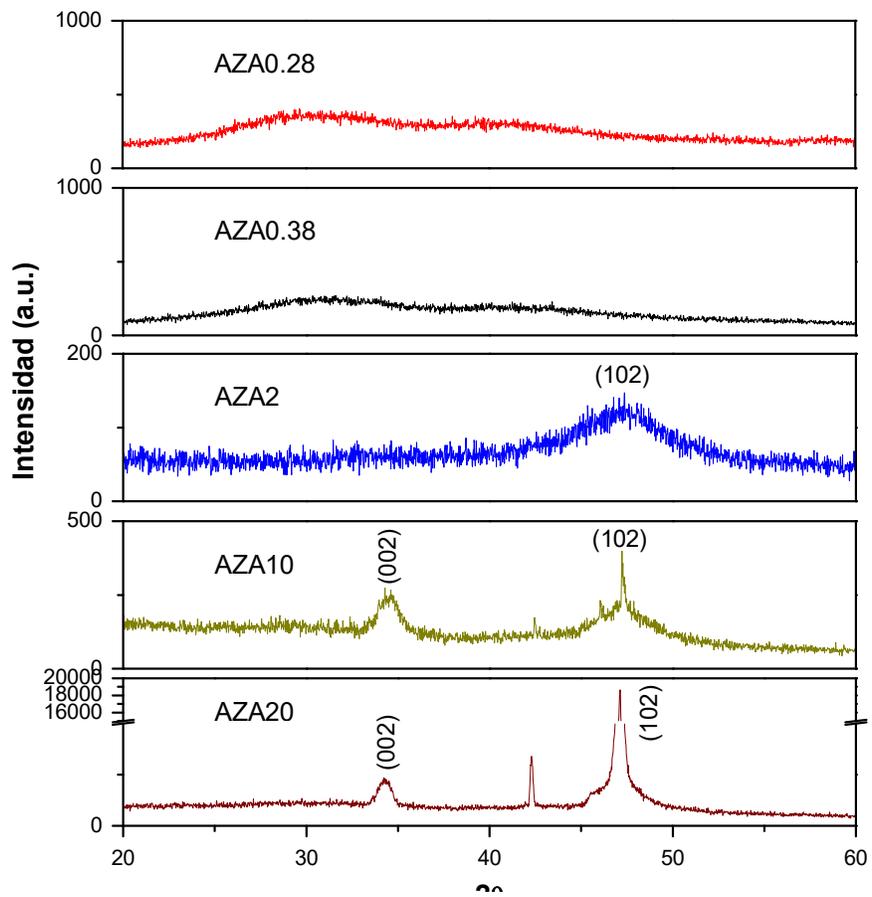


Figura 15.- Difractogramas para los nanolaminados AZA0.28, AZA2, AZA10 y AZA20.

3.2.3 XPS

En la Figura 16 podemos ver los espectros generales de XPS de los nanolaminados, como función del espesor de la bicapa. Para los nanolaminados AZA0.28, AZA0.38 y AZA2 se aprecian los picos correspondientes a Al, Zn, O y C, mientras que para los nanolaminados AZA10 y AZA20 solo se ven los correspondientes a Al, O y C. Como se mencionó anteriormente, (Sección 2.2.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X), XPS es una técnica de análisis superficial y la profundidad de la información depende del IMFP de cada material. Las bicapas de 10 y 20 nanómetros son demasiado gruesas para que la señal del Zn $2p_{3/2}$ pueda ser detectada, ya que la primera capa de ZnO está cubierta por una gruesa capa de Al_2O_3 . Si aplicamos la ecuación del IMFP para el electrón Al 2p, el cual tiene una energía cinética (KE) de 1411.21 eV, obtenemos un IMFP de 3.104 nm. El espesor de la capa de Al que conforma los nanolaminados AZA10 y AZA20 es de 5 nm y 10 nm, respectivamente. Estos son valores mayores, en ambos casos, que el IMFP. Similarmente, aplicando la ecuación al electrón del nivel Zn $2p_{3/2}$, el cual tiene una energía cinética (KE) de 465.08 eV y un IMFP de 1.0 nm, obtenemos el mismo efecto de disminución de la señal de Zn por la última capa de Al_2O_3 . Por esta razón el Zn $2p_{3/2}$ solo es visible en los nanolaminados AZA0.28 y AZA2, donde la capa de Al_2O_3 es de 0.1 nm y 1 nm, respectivamente.

En la tabla 6 podemos ver los valores de las posiciones del máximo de los picos de XPS estudiados para cada uno de los elementos que conforman el nanolaminado, los cuales fueron tomados de los espectros de alta resolución (Figuras 17 a la 19), donde tenemos los espectros para Al2p, Zn2p $_{3/2}$, Zn2p $_{1/2}$ y O1s.

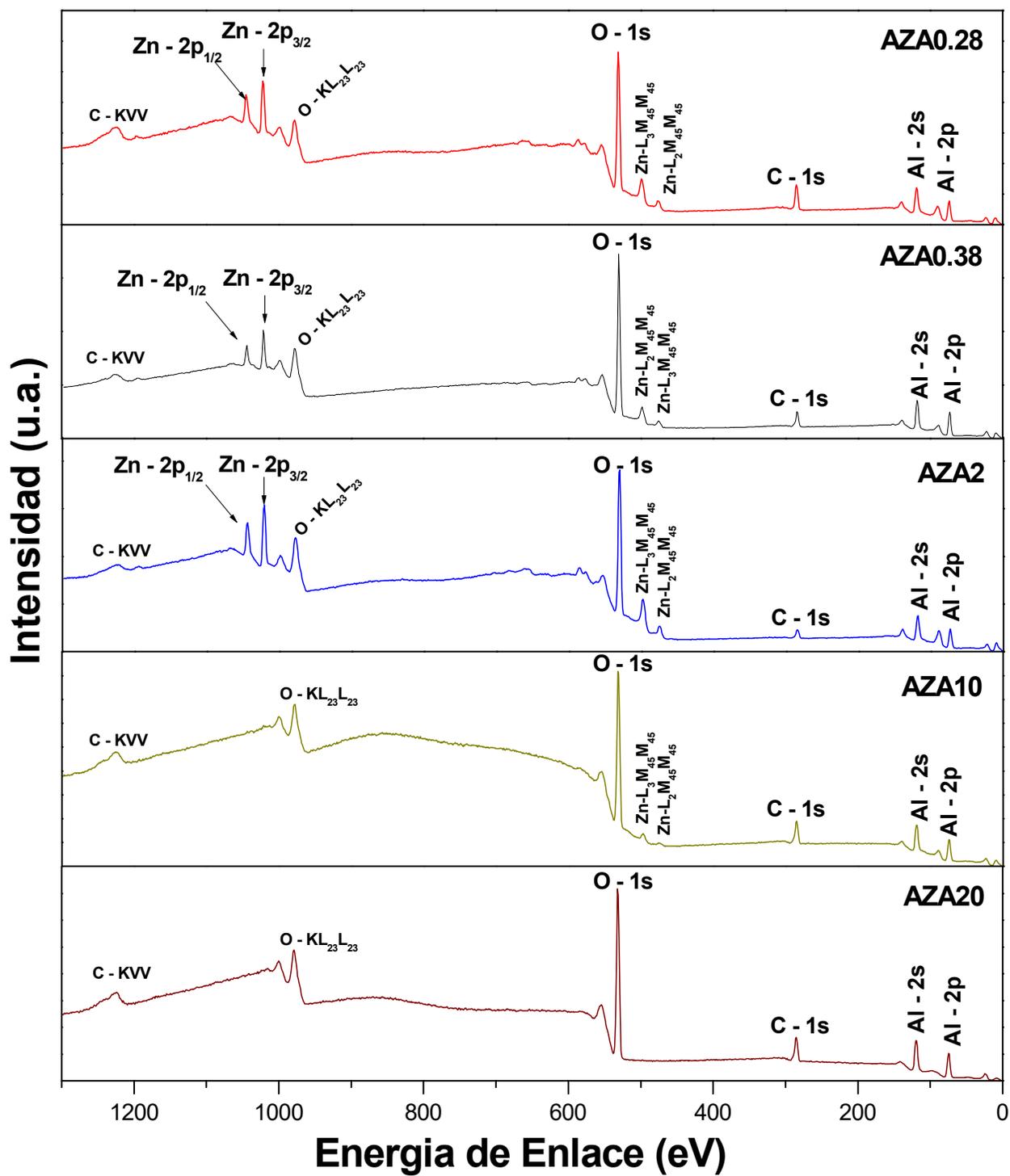


Figura 16.- XPS general de los nanolaminados.

	Zn		Al	O
	2p _{3/2}	2p _{1/2}	2p	1s
AZA0.28	1021.7	1044.9	73.3	530.6
AZA0.38	1021.9	1044.9	73.8	530.9
AZA2	1021.6	1044.8	73.4	530.6
AZA10			73.9	531
AZA20			73.9	531

Tabla 6.- Valores de energía de XPS de alta resolución.

En los picos de Al (Figura 17), podemos ver un corrimiento de un estado de menor energía a uno de mayor energía, lo cual se puede deber al aumento del volumen de átomos en la superficie del nanolaminado y enlaces sueltos en la superficie, conduciendo al cambio de la estructura electrónica. Esto da como resultado el aumento en la energía de enlace [50]. Mediante la deconvolución de los picos de Al, se aprecia que tiene dos componentes, las cuales corresponden a dos estados de oxidación del Al, Al⁺² y Al⁺³. La presencia de Al⁺² y Al⁺³ es debido a la difusión de Al₂O₃ en el ZnO, donde los átomos de Al ocupan los lugares de las vacancias de oxígeno que hay en el material [50,51].

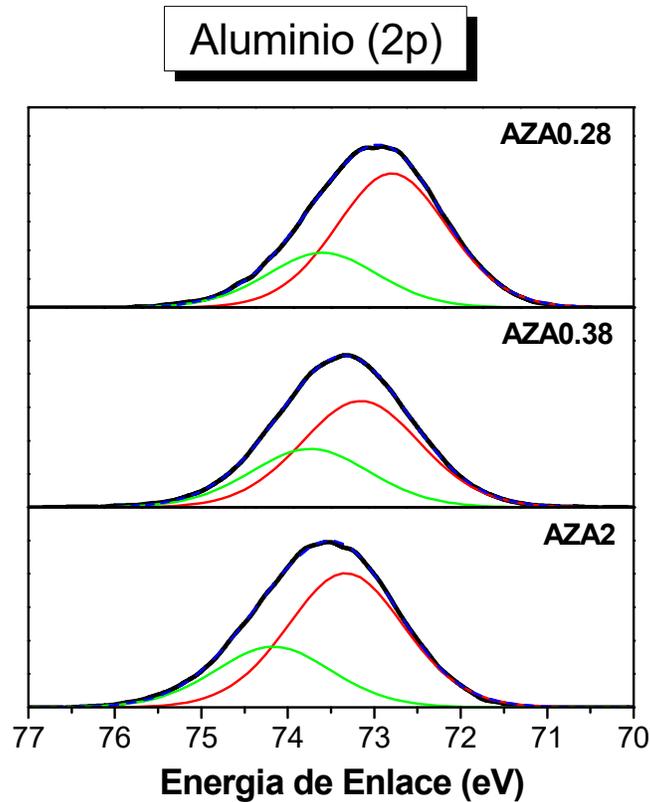


Figura 17.- XPS de alta resolución para el aluminio (Al2p) de los nanolaminados.

En los espectros de alta resolución para Zn (Figura 18), se muestra que el pico principal (Zn 2p_{3/2}) que se observa en las muestras AZA0.28 y AZA2 está conformado por una sola componente, la cual corresponde al ZnO. No se observa la presencia de Zn en los nanolaminados de mayor espesor, como se explicó anteriormente, debido a que la capa de Al₂O₃ es muy gruesa y amortigua la señal de Zn y no permite que sea detectada por el equipo.

Zinc

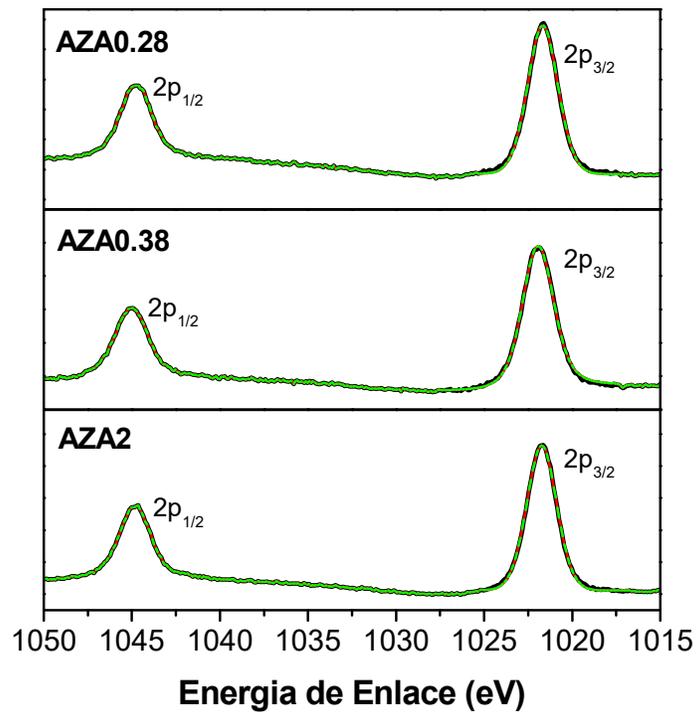


Figura 18.- XPS de alta resolución para el zinc (Zn2p) de los nanolaminados.

Al hacer una deconvolución del pico de oxígeno (Figura 19), se encuentra que está formado por dos componentes, la componente centrada a 530.5 ± 0.2 eV puede ser atribuida a iones O^{2-} rodeados por átomos de Zn (o Al sustitucional) con su complemento completo de iones O^{2-} , y la componente a 532.2 ± 0.2 eV se puede atribuir a la presencia de oxígeno en la superficie del nanolaminado, los cuales pueden ser atribuidos a O_2 adsorbido o H_2O [52].

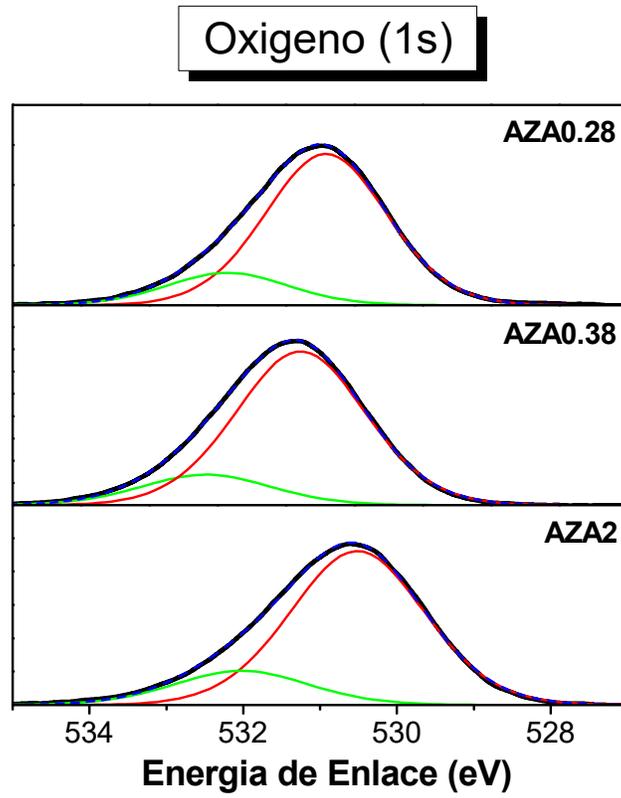


Figura 19.- XPS de alta resolución para el oxígeno (1s) de los nanolaminados.

3.3 Mediciones eléctricas

3.3.1 Características I-V

Como se mencionó anteriormente, el voltaje de ruptura de un material es una propiedad muy importante para determinar los voltajes máximos de funcionamiento de un dieléctrico [53], que en este caso son los nanolaminados. Además, si suponemos que los óxidos son homogéneos podemos determinar los mecanismos de conducción que suceden a través de ellos. Como es el caso de la corriente óhmica a través de un óxido que se asocia a su corriente de fuga, o los mecanismos de conducción que se asocian al paso de electrones a través del óxido, como en el efecto Shottky, tunelaje directo o de Fowler-Nordheim. También puede ser posible que la conducción a través del óxido esté asociada a las trampas presentes en el material [54].

En la Figura 20 se muestra la dependencia de las características I-V respecto al espesor de los nanolaminados. Para todas las muestras, el valor de la corriente aumenta al ir aumentando el voltaje de polarización, y en función del espesor de la bicapa que lo conforma.

Por ejemplo, si tomamos un voltaje de acumulación de -3 V en un sustrato tipo *p*, el valor absoluto de la corriente medida para AZA0.28, AZA0.38, AZA2, AZA10 y AZA20 sería de $\sim 4.1 \times 10^{-10}$, 4.9×10^{-10} , 9.5×10^{-10} , 5.5×10^{-9} y 2.8×10^{-7} A, respectivamente. Para polarizaciones positivas se obtienen valores similares para los nanolaminados AZA0.28, AZA0.38 y AZA2. En cambio, para AZA10 y AZA20 los valores de la corriente aumenta rápidamente con el voltaje hasta tomar valores mucho mayores a los medidos en polarizaciones negativas.

Este aumento en la conductividad de los nanolaminados se encuentra relacionado con el espesor de las bicapas que los conforman. En la sección de difracción de rayos X (sección 3.2.2) se indicó que, al aumentar el espesor de las bicapas, la capa de ZnO que se encuentra en cada nanolaminado se vuelve más cristalina,

dando lugar a que se puedan formar trampas entre las fronteras cristalinas, las cuales favorecen a la conductividad [55].

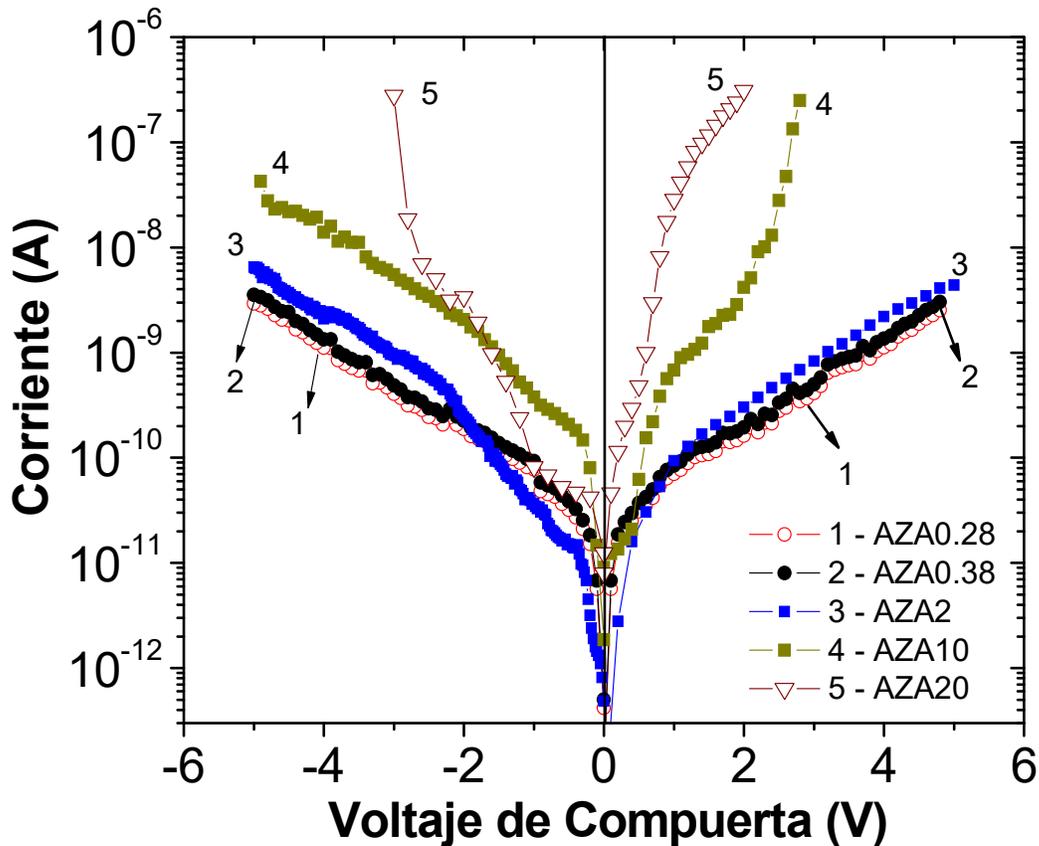


Figura 20.- Características I-V de los nanolaminados AZA0.28, AZA2, AZA10 y AZA20.

3.3.2 Características C-V

Una curva C-V tiene tres regiones o zonas en ella (Figura 21). La primera es la zona de acumulación, donde se cuenta con el valor máximo de capacitancia del material. Aquí, las cargas presentes se encuentran sólo la interfaz semiconductor-aislante y la interfaz metal-aislante, lo cual daría un capacitor del tamaño del espesor del aislante (Figura 22 a)). La zona de agotamiento se forma al cambiar de polaridad el capacitor, produciendo un movimiento de cargas en el semiconductor, lo cual hace que el capacitor equivalente se ensanche y su

capacitancia decaiga (Figura 22b)). La zona de inversión es aquella en la cual tenemos el menor valor de capacitancia. Esta zona se produce cuando se completa el movimiento de los portadores móviles en el semiconductor, debido a la polarización inversa a la que se encuentra sometido el capacitor. En esta zona los portadores que responden a la señal de prueba están en la interfaz entre la zona de agotamiento y el bulto neutral del sustrato (formando dos capacitores en serie, de aislante y de la zona de agotamiento), mientras que el aumento del voltaje de polarización se compensa con carga negativa de electrones acumulados en la interfaz semiconductor-aislante (Figura 22c)).

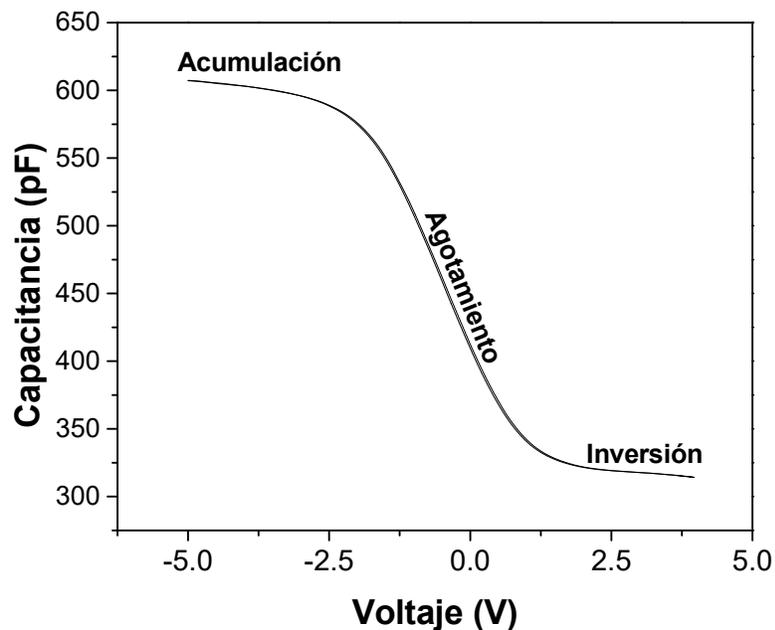


Figura 21.- Curva C-V de un capacitor MOS tipo-p y sus zonas.

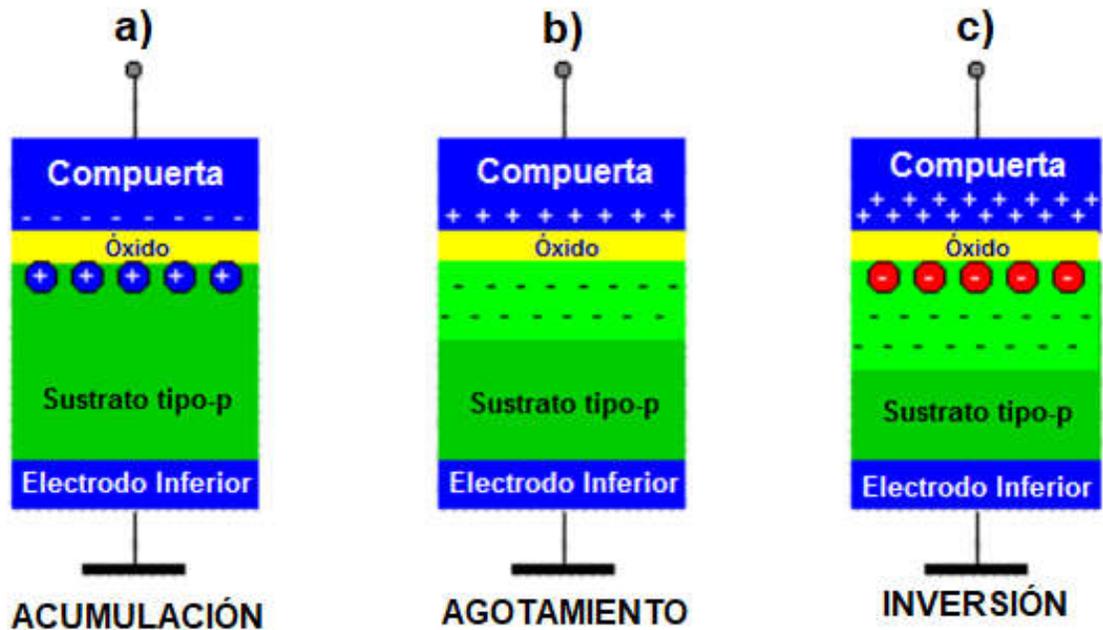


Figura 22.- Zonas de una curva C-V representadas en un capacitor MOS tipo-p.

En la Figura 23 podemos observar las características C-V de los nanolaminados. Todas exhiben el comportamiento de un capacitor MOS tipo-p [56], ya que todas ellas tienen su capacitancia máxima o capacitancia en acumulación, en voltajes negativos, debido al sustrato sobre el que fueron depositados los nanolaminados.

En la Figura 23 podemos ver las características de C-V de la estructura MOS formada por los nanolaminados para cada espesor diferente de la bicapa que los conforma. Los nanolaminados con espesores iguales o menores de 2 nm (AZA2, AZA0.38 y AZA0.28) presentaron una curva C-V típica para una estructura MOS de sustrato tipo *p* (Figura 23, líneas 1, 2 y 3) [56], donde la zona de acumulación se presenta a voltajes negativos. En el caso de los nanolaminados AZA10 y AZA20 (Figura 23, líneas 4 y 5), su capacitancia de acumulación, la cual está presente en el lado negativo de la curva, no logra tener una forma bien definida. Esto es ocasionado al no mantenerse constante la capacitancia en acumulación.

La muestra AZA10 (Figura 23, línea 4) presenta incrementos a voltajes de polarización de compuerta (V_g) menores a -2V, mientras que la AZA20 no solo presenta este incremento, sino que también depende de la dirección del voltaje al

ser medida. Este comportamiento puede ser explicado por las altas corrientes de fuga que presentan AZA10 y AZA20 a $V_g < -2V$ (Figura 20, líneas 4 y 5), las cuales son más de un orden de magnitud mayor que las presentadas en AZA0.28, AZA0.38 y AZA2 (Figura 20, líneas 1, 2 y 3).

Otra importante diferencia que podemos observar entre las curvas C-V, es la región de transición entre las zonas de acumulación e inversión. Las estructuras con un menor espesor de la bicapa, AZA0.28, AZA0.38 y AZA2 (Figura 23, líneas 1, 2 y 3), presentan un menor lazo de histéresis con una pendiente más abrupta en la zona de agotamiento. Esto es muy cercano a la ideal para aplicaciones en la tecnología MOS, ya que darían un tiempo de respuesta más rápida. En el caso de las muestras con un mayor espesor de bicapa, AZA10 y AZA20 (Figura 23, líneas 4 y 5), tienen una histéresis muy grande y no presentan una pendiente muy vertical en su zona de inversión, lo cual para su uso en la tecnología MOS darían un tiempo de respuesta demasiado lento y no confiable por su zona de acumulación.

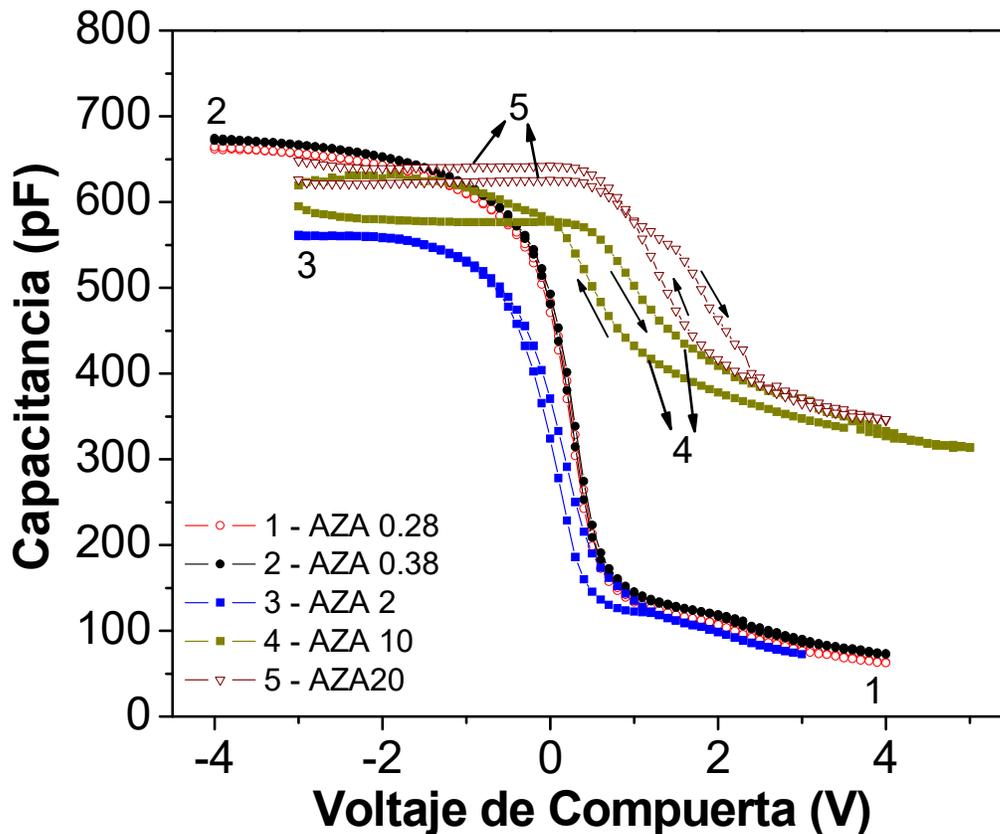


Figura 23.- Características C-V resultantes de los nanolaminados AZA0.28, AZA2, AZA10 y AZA20 medidos a una frecuencia de 100kHz.

La histéresis presentada por AZA10 y AZA20 es de aproximadamente 0.5 V, mientras que AZA2 presenta una de aproximadamente 0.2 V y AZA0.28 no presenta histéresis. La histéresis en las curvas C-V está relacionada con las trampas que se encuentran presentes en los nanolaminados [38]. Como se puede observar en los resultados, conforme se aumenta el espesor de la bicapa en los nanolaminados, estos presentan una mayor densidad de defectos en su interior. Gracias a esto podemos decir que AZA0.28, AZA0.38 y AZA2 tienen una menor cantidad de defectos presentes en el bulto, lo que es una mejora adicional a la mejor interfaz nanolaminado/Si para el uso en transistores MOS. Para AZA0.28 y AZA0.38 se puede esperar que no exista una interface definida entre las capas que lo conforman ya que fue preparada depositando un solo ciclo de Al_2O_3

seguido de uno solo de ZnO. Esta falta de interfaces definidas da lugar a una menor densidad de trampas, ya que los materiales que presentan una mayor distinción entre sus capas dan lugar a una mayor densidad de trampas.

3.4 Cálculo de características de las películas

3.4.1 Constante dieléctrica

De acuerdo con los objetivos, la propiedad principal que se busca controlar en este trabajo es la constante dieléctrica de los nanolaminados. Para calcularla se usará la ecuación del capacitor de placas paralelas (ecuación 1) mencionada en la introducción, de la cual se despejará la constante dieléctrica para que quede la siguiente ecuación:

$$k = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (5)$$

Para los valores de d usaremos los obtenidos en VASE (tabla 4), el valor de C será el valor de la capacitancia en acumulación obtenido mediante las características C-V (Figura 22), el valor de A es el área de los contactos depositados mediante evaporación térmica ($A = 7.854 \times 10^{-7} \text{ m}^2$) y el valor de ϵ_0 es $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$. Utilizando estos datos obtenemos los valores que se muestran en la tabla 7.

Nanolaminado	VASE (nm)	k
AZA0.28	86	8.9
AZA0.38	87	9
AZA2	97	8.3
AZA10	99	8.8-9.6
AZA20	109	10.5-10.8

Tabla 7.- Valores calculados de la constante dieléctrica (k) de los nanolaminados.

Como podemos observar, la tabla 7 nos muestra los valores de k para los nanolaminados, donde el espesor de la bicapa varía entre 0.28 nm y 20 nm. Estos valores de la constante dieléctrica se encuentran, aproximadamente, entre 8 y 11. Para AZA0.28 y AZA2 que presentaron las mejores características C-V e I-V, sus valores de constante dieléctrica se encuentran entre los valores de los materiales puros que conforman el nanolaminado, Al_2O_3 : 9 y ZnO: 8.6 (Tabla 1). Para los nanolaminados AZA10 y AZA20, se presentan dos valores de k , ya que el lazo de su medición no cierra en el mismo punto donde inicia debido a la alta conducción que presentan estos nanolaminados. De esta manera un valor corresponde al punto inicial y, el otro, al punto final de la medición.

3.4.2 Espesor de Óxido Equivalente

Para el cálculo del espesor de óxido equivalente (E.O.T., por sus siglas en inglés) se utilizará la ecuación 3,

$$t_{ox\ eq} = (3.9) \left(\frac{t_{diel}}{k_{diel}} \right) \quad (3)$$

Donde $t_{ox\ eq}$ es el espesor de óxido equivalente (E.O.T.) en el óxido de silicio, 3.9 es la constante dieléctrica del óxido de silicio, t_{diel} es el espesor del dieléctrico medido mediante VASE (tabla 4) y k_{diel} , los valores de constante dieléctrica de los nanolaminados calculados en la sección anterior (tabla 7).

Nanolaminado	VASE (nm)	k	E.O.T. (nm)
AZA0.28	86	8.9	38.1
AZA0.38	87	9	37.8
AZA2	97	8.3	45.5
AZA10	99	8.8-9.6	43.8-40.2
AZA20	109	10.5-10.8	40.5-39.4

Tabla 8.- Relación entre el espesor medido por VASE, la contante dieléctrica (k) y el espesor de óxido equivalente (E.O.T.).

En la tabla 8 podemos observar cuál sería el espesor necesario del óxido de silicio que ocuparíamos para obtener una capacitancia equivalente a la lograda con estos nanolaminados. Estos espesores varían entre 38.1 nm y 45.5 nm. Como podemos observar mediante la ecuación 3, al menor valor de constante dieléctrica le corresponde el mayor valor de E.O.T. (muestra AZA2) debido a que el valor E.O.T. es inversamente proporcional al valor de la constante dieléctrica.

Hay que recordar que los espesores totales de los nanolaminados AZA0.28 y AZA2 son menores que los de los nanolaminados AZA10 y AZA20, los cuales son más apropiados para aplicaciones en la tecnología MOS. Al igual que en el caso anterior, AZA10 y AZA20 presenta un doble valor por sus puntos de inicio y final diferentes, debido a la alta conductividad que presentan estos nanolaminados.

4 Conclusiones

Se depositaron películas delgadas dieléctricas en forma de nanolaminado a base de bicapas de Al_2O_3 y ZnO en sustratos de Si (100) a una temperatura de sustrato de 200 °C usando la técnica de ALD. Las películas de Al_2O_3 se depositaron a una tasa de crecimiento de 0.1 nm/ciclo usando pulsos alternados de TMA y H_2O , mientras que las de ZnO se depositaron usando pulsos alternados de DEZ y H_2O , dando una tasa de crecimiento de 0.18 nm/ciclo.

Se obtuvieron valores similares en la medición del espesor de los nanolaminados mediante VASE y SEM. El espesor nominal de los nanolaminados difiere de los medidos por la falta de tiempo para una correcta nucleación durante el depósito.

Los nanolaminados presentaron una transición de fase amorfa a fase cristalina al aumentar el espesor de la capa de ZnO que los conforma. Para espesores ≥ 2 nm, la película de ZnO que conforma el nanolaminado comienza a cristalizar.

Los espectros de XPS demostraron la presencia de los elementos depositados en la fabricación de los nanolaminados. Al aumentar el espesor de la bicapa se observó la desaparición del pico de $\text{Zn } 2p_{3/2}$ al ser insuficiente su IMFP para ser detectado por el equipo. El corrimiento presente en los picos de $\text{Al } 2p$ y $\text{O } 1s$ en los espectros de XPS de los nanolaminados de mayor espesor a energías mayores, posiblemente es debido a la gran cantidad de enlaces en la superficie de los nanolaminados por el gran número de átomos que se encuentran en la superficie.

Los valores de constante dieléctrica calculados para mediciones realizadas a 100 kHz se encuentran entre 8 y 10.8 para espesores de bicapa de 0.28 a 20 nm. Se concluye, de acuerdo con el objetivo principal de esta tesis, que los nanolaminados con espesores ≤ 2 nm son los más apropiados para aplicaciones MOS debido a que presentan una menor corriente de fuga, menor densidad de trampas en el bulto y mejor interfaz entre el nanolaminado y la oblea de Si. Todo esto a pesar de que presentan un menor valor de constante dieléctrica.

5 Trabajo a Futuro

- Optimizar el proceso de depósito de los nanolaminados para grosores de bicapa menores de 10 nm, de tal manera que los grosores medidos experimentalmente coincidan con los programados.
- Optimizar el proceso de depósito de electrodos para las mediciones eléctricas, para que todos tengan las mismas dimensiones.
- Realizar un estudio sobre la influencia de los tratamientos térmicos en las características eléctricas y estructurales de los nanolaminados.
- Realizar un estudio sobre la influencia de la radiación electromagnética (del infrarrojo al ultra violeta) a diferentes longitudes de onda en la respuesta eléctrica de los nanolaminados.

Referencias

- [1] W.H. Brattain, B. John, Three-electrode circuit element utilizing semiconductive materials, (1950).
<http://www.google.com.mx/patents/US2524035>.
- [2] G.E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from *Electronics*, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff., IEEE Solid-State Circuits Soc. Newsl. 11 (2006) 33–35. doi:10.1109/N-SSC.2006.4785860.
- [3] M. Baklanov, K. Maex, M. Green, *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*, Wiley, 2007.
<https://books.google.com.mx/books?id=7nKubQQpBaEC>.
- [4] M. Gutowski, J.E. Jaffe, C.-L. Liu, M. Stoker, R.I. Hegde, R.S. Rai, P.J. Tobin, Thermodynamic stability of high-K dielectric metal oxides ZrO₂ and HfO₂ in contact with Si and SiO₂, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1897–1899. doi:10.1063/1.1458692.
- [5] C.J. Forst, C.R. Ashman, K. Schwarz, P.E. Blochl, The interface between silicon and a high-k oxide, *Nature*. 427 (2004) 53–56.
<http://dx.doi.org/10.1038/nature02204>.
- [6] Y.J. Cho, N. V Nguyen, C.A. Richter, J.R. Ehrstein, B.H. Lee, J.C. Lee, Spectroscopic ellipsometry characterization of high-k dielectric HfO₂ thin films and the high-temperature annealing effects on their optical properties, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1249–1251. doi:10.1063/1.1448384.
- [7] H.Y. Yu, M.F. Li, B.J. Cho, C.C. Yeo, M.S. Joo, D.-L. Kwong, J.S. Pan, C.H. Ang, J.Z. Zheng, S. Ramanathan, Energy gap and band alignment for (HfO₂)_x(Al₂O₃)_{1-x} on (100) Si, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 376–378. doi:10.1063/1.1492024.

- [8] O. Auciello, W. Fan, B. Kabius, S. Saha, J.A. Carlisle, R.P.H. Chang, C. Lopez, E.A. Irene, R.A. Baragiola, Hybrid titanium–aluminum oxide layer as alternative high-k gate dielectric for the next generation of complementary metal–oxide–semiconductor devices, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 42904. doi:10.1063/1.1856137.
- [9] I. Jõgi, K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, J. Aarik, A. Aidla, J. Lu, Atomic layer deposition of high capacitance density Ta₂O₅–ZrO₂ based dielectrics for metal–insulator–metal structures, *Microelectron. Eng.* 87 (2010) 144–149. doi:10.1016/j.mee.2009.06.032.
- [10] F. Mondon, S. Blonkowski, Electrical characterisation and reliability of HfO₂ and Al₂O₃–HfO₂ MIM capacitors, *Microelectron. Reliab.* 43 (2003) 1259–1266. doi:10.1016/S0026-2714(03)00181-1.
- [11] H. Kim, Nano-scale zirconia and hafnia dielectrics grown by atomic layer deposition : crystallinity, interface structures and electrical properties, Stanford University, 2004. <https://searchworks.stanford.edu/view/5685735>.
- [12] A.I. Kingon, J.-P. Maria, S.K. Streiffer, Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices , *Nature.* 406 (2000) 1032–1038. <http://dx.doi.org/10.1038/35023243>.
- [13] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony, Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics, *J. Appl. Phys.* 87 (1999) 484–492. doi:10.1063/1.371888.
- [14] C.H. Lee, H.F. Luan, W.P. Bai, S.J. Lee, T.S. Jeon, Y. Senzaki, D. Roberts, D.L. Kwong, MOS characteristics of ultra thin rapid thermal CVD ZrO₂ and Zr silicate gate dielectrics, *Int. Electron Devices Meet. 2000. Tech. Dig. IEDM (Cat. No.00CH37138)*. (2000) 27–30. doi:10.1109/IEDM.2000.904251.
- [15] J.H. Lee, K. Koh, N.I. Lee, M.H. Cho, Y.K. Ki, J.S. Jeon, K.H. Cho, H.S. Shin, M.H. Kim, K. Fujihara, H.K. Kang, J.T. Moon, Effect of polysilicon gate on the

flatband voltage shift and mobility degradation for ALD- Al_2O_3 gate dielectric, Int. Electron Devices Meet. 2000. Tech. Dig. IEDM (Cat. No.00CH37138). (2000) 645–648. doi:10.1109/IEDM.2000.904402.

- [16] D.A. Buchanan, E.P. Gusev, E. Cartier, H. Okorn-Schmidt, K. Rim, M.A. Gribelyuk, A. Mocuta, A. Ajmera, M. Copel, S. Guha, N. Bojarczuk, A. Callegari, C. D’Emic, P. Kozlowski, K. Chan, R.J. Fleming, P.C. Jamison, I. Brown, R. Arndt, 80 nm polysilicon gated n-FETs with ultra-thin Al_2O_3 gate dielectric for ULSI applications, Int. Electron Devices Meet. 2000. Tech. Dig. IEDM (Cat. No.00CH37138). (2000) 223–226. doi:10.1109/IEDM.2000.904297.
- [17] C.M. Perkins, B.B. Triplett, P.C. McIntyre, K.C. Saraswat, E. Shero, Thermal stability of polycrystalline silicon electrodes on ZrO_2 gate dielectrics, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1417–1419. doi:10.1063/1.1499513.
- [18] K.-Y. Lim, D.-G. Park, H.-J. Cho, J.-J. Kim, J.-M. Yang, I.-S. Choi, I.-S. Yeo, J.W. Park, Electrical characteristics and thermal stability of n+ polycrystalline- $\text{Si}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ metal–oxide–semiconductor capacitors, J. Appl. Phys. 91 (2001) 414–419. doi:10.1063/1.1425073.
- [19] D.C. Gilmer, R. Hegde, R. Cotton, R. Garcia, V. Dhandapani, D. Triyoso, D. Roan, A. Franke, R. Rai, L. Prabhu, C. Hobbs, J.M. Grant, L. La, S. Samavedam, B. Taylor, H. Tseng, P. Tobin, Compatibility of polycrystalline silicon gate deposition with HfO_2 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ gate dielectrics, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1288–1290. doi:10.1063/1.1499514.
- [20] S. Guha, E. Cartier, M.A. Gribelyuk, N.A. Bojarczuk, M.C. Copel, Atomic beam deposition of lanthanum- and yttrium-based oxide thin films for gate dielectrics, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 2710–2712. doi:10.1063/1.1320464.
- [21] C.M. Perkins, B.B. Triplett, P.C. McIntyre, K.C. Saraswat, S. Haukka, M. Tuominen, Electrical and materials properties of ZrO_2 gate dielectrics grown by atomic layer chemical vapor deposition, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2357–

2359. doi:10.1063/1.1362331.

- [22] T.M. Reynoso, Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de Óxido de Zinc, Universidad de Sonora, 2010.
- [23] C. Cruz-Vázquez, R. Bernal, S.E. Burruel-Ibarra, H. Grijalva-Monteverde, M. Barboza-Flores, Thermoluminescence properties of new ZnO nanophosphors exposed to beta irradiation, *Opt. Mater. (Amst)*. 27 (2005) 1235–1239. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.016>.
- [24] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, Springer Berlin Heidelberg, 2007. <https://books.google.com.mx/books?id=7WELet9RU5IC>.
- [25] M.-Y. Li, B.-S. Tsai, P.-C. Jiang, H.-C. Wu, Y.-H. Wu, Y.-J. Lin, Structure and property changes of $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$ laminate induced by low-temperature NH_3 annealing applicable to metal–insulator–metal capacitor, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 5272–5277. doi:10.1016/j.tsf.2010.04.017.
- [26] W. Li, Z. Chen, R.N. Premnath, B. Kabius, O. Auciello, Controllable giant dielectric constant in AlO_x/TiO_y nanolaminates, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 0–8. doi:10.1063/1.3603002.
- [27] H.J. Cho, Y.D. Kim, D.S. Park, E. Lee, C.H. Park, J.S. Jang, K.B. Lee, H.W. Kim, Y.J. Ki, I.K. Han, Y.W. Song, New TIT capacitor with $ZrO_2/Al_2O_3/ZrO_2$ dielectrics for 60nm and below DRAMs, *Solid. State. Electron.* 51 (2007) 1529–1533. doi:10.1016/j.sse.2007.09.030.
- [28] H. Cheun, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, Y. Fang, Y. Cai, H. Li, A.K. Sigdel, J. Meyer, J. Maibach, A. Dindar, Y. Zhou, J.J. Berry, J.L. Bredas, A. Kahn, K.H. Sandhage, B. Kippelen, Oriented growth of $Al_2O_3:ZnO$ nanolaminates for use as electron-selective electrodes in inverted polymer solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1531–1538. doi:10.1002/adfm.201102968.

- [29] J.W. Elam, D. Routkevitch, S.M. George, Properties of ZnO/Al₂O₃ Alloy Films Grown Using Atomic Layer Deposition Techniques, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) G339. doi:10.1149/1.1569481.
- [30] W.J. Sweet, J.S. Jur, G.N. Parsons, Bi-layer Al₂O₃/ZnO atomic layer deposition for controllable conductive coatings on polypropylene nonwoven fiber mats, *J. Appl. Phys.* 113 (2013). doi:10.1063/1.4804960.
- [31] A.A. Chaaya, R. Viter, I. Baleviciute, M. Bechelany, A. Ramanavicius, D. Erts, V. Smyntyna, P. Miele, Optical and structural properties of Al₂O₃/ZnO nanolaminates deposited by ALD method, *Phys. Status Solidi.* 4 (2014) n/a-n/a. doi:10.1002/pssc.201300607.
- [32] Y.-H. Wang, Q. Ma, L.-L. Zheng, W.-J. Liu, S.-J. Ding, H.-L. Lu, D.W. Zhang, Performance Improvement of Atomic Layer-Deposited ZnO/Al₂O₃ Thin-Film Transistors by Low-Temperature Annealing in Air, *IEEE Trans. Electron Devices.* 63 (2016) 1893–1898. doi:10.1109/TED.2016.2540679.
- [33] H.U. Li, T.N. Jackson, Fabrication and Characterization of Flexible Thin Film Transistors on Thin Solution-Cast Substrates, in: 2016 IEEE Work. Microelectron. Electron Devices, IEEE, 2016: pp. 1–4. doi:10.1109/WMED.2016.7458277.
- [34] T. Suntola, J. Antson, Method for producing compound thin films, 4,058,430, 1977. <http://www.google.ch/patents/US4058430>.
- [35] J.H. Kim, N. Shepherd, M.R. Davidson, P.H. Holloway, Visible and near-infrared alternating-current electroluminescence from sputter-grown GaN thin films doped with Er, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4279–4281. doi:10.1063/1.1622106.
- [36] T. Suntola, Surface chemistry of materials deposition at atomic layer level, *Appl. Surf. Sci.* 100 (1996) 391–398. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0169-4332(96)00306-6.

- [37] M. Putkonen, L. Niinistö, Organometallic Precursors for Atomic Layer Deposition BT - Precursor Chemistry of Advanced Materials, in: R.A. Fischer (Ed.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005: pp. 125–145. doi:10.1007/b136145.
- [38] S.-J. Won, H.-S. Jung, S. Suh, Y. Jin Choi, N.-I. Lee, C. Seong Hwang, H. Joon Kim, Growth and electrical properties of silicon oxide grown by atomic layer deposition using Bis(ethyl-methyl-amino)silane and ozone, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 30 (2012) 01A126. doi:10.1116/1.3664122.
- [39] J.W. Elam, S.M. George, Growth of ZnO/Al₂O₃ Alloy Films Using Atomic Layer Deposition Techniques, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1020–1028. doi:10.1021/cm020607+.
- [40] H. Kattelus, M. Ylilammi, J. Saarilahti, J. Antson, S. Lindfors, Layered tantalum-aluminum oxide films deposited by atomic layer epitaxy, *Thin Solid Films.* 225 (1993) 296–298. doi:10.1016/0040-6090(93)90173-M.
- [41] T. Asikainen, M. Ritala, M. Leskelä, Growth of Indium-Tin-Oxide Thin Films by Atomic Layer Epitaxy, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3538–3541.
- [42] M. Schuisky, K. Kukli, M. Ritala, A. Hårsta, M. Leskelä, Atomic Layer CVD in the Bi–Ti–O System, *Chem. Vap. Depos.* 6 (2000) 139–145. doi:10.1002/(SICI)1521-3862(200006)6:3<139::AID-CVDE139>3.0.CO;2-T.
- [43] M. Nieminen, T. Sajavaara, E. Rauhala, M. Putkonen, L. Niinistö, Surface-controlled growth of LaAlO₃ thin films by atomic layer epitaxy, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2340–2345. doi:10.1039/B102677C.
- [44] A. Rahtu, T. Hänninen, M. Ritala, In situ characterization of atomic layer deposition of SrTiO₃, *J. Phys. IV.* 11 (2001) 923–930.
- [45] E.B. Yousfi, B. Weinberger, F. Donsanti, P. Cowache, D. Lincot, Atomic layer deposition of zinc oxide and indium sulfide layers for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film

solar cells, *Thin Solid Films*. 387 (2001) 29–32.

doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01838-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01838-1).

- [46] A.W. Ott, J.W. Klaus, J.M. Johnson, S.M. George, Al₃O₃ thin film growth on Si(100) using binary reaction sequence chemistry, *Thin Solid Films*. 292 (1997) 135–144. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08934-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08934-1).
- [47] S.H. Jeong, J.W. Lee, S.B. Lee, J.H. Boo, Deposition of aluminum doped zincoxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties, *Thin Solid Films*. 435 (2003) 78–82. doi:[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00376-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00376-6).
- [48] I. Raghavan, R.; Bechelany, M.; Parlinska, M.; Frey, D.; Mook, W. M.; Beyer, A.; Michler, J.; Utke, Nanocrystalline to Amorphous Transition in Nanolaminates Grown by Low Temperature Atomic Layer Deposition and Related Mechanical Properties, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 191912. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4711767>.
- [49] A.A. Chaaya, R. Viter, I. Baleviciute, M. Bechelany, A. Ramanavicius, Z. Gertnere, D. Erts, V. Smyntyna, P. Miele, Tuning Optical Properties of Al₂O₃/ZnO Nanolaminates Synthesized by Atomic Layer Deposition, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 3811–3819. doi:10.1021/jp411970w.
- [50] M. Viter, Roman; Iatsunskyi, Igor; Fedorenko, Viktoriia; Tumenas, Saulius; Balevicius, Zigmantas; Ramanavicius, Arunas; Balme, Sebastien; Kempinski, Mateusz; Nowaczyk, Grzegorz; Jurga, Stefan; Bechelany, Enhancement of Electronic and Optical Properties of ZnO/Al₂O₃ Nanolaminate Coated Electrospun Nanofibers, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 5124–5132. doi:10.1021/acs.jpcc.5b12263.
- [51] G.-W. Jeong, Kwang-Seok; Kim, Seong-Hyeon; Lee, Ho-Ryeong; Han, Kyu-Min; Park, Ho-Yun; Lee, Hi-Deok; Lee, Novel Silicon Surface Passivation by Al₂O₃/ZnO/Al₂O₃ Films Prepared by Atomic Layer Deposition, in: *Int. Conf. Solid State Devices Mater.*, 2013.

- [52] M. Chen, X. Wang, Y.H. Yu, Z.L. Pei, X.D. Bai, C. Sun, R.F. Huang, L.S. Wen, X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films, *Appl. Surf. Sci.* 158 (2000) 134–140. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00601-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00601-7).
- [53] M.J.M.. C. J.D., *Electrical Breakdown Of Gases*, John Wiley & Sons Ltd, 1978.
- [54] A.A. León, *Efectos de la radiación ultravioleta y visible en materiales basados en oxido de silicio y galio para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos*, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA, 2015.
- [55] E.H. Nicollian, J.R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*, John Wiley & Sons Ltd, 1982. doi:10.1116/1.571867.
- [56] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Third, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007. doi:10.1002/0470068329.