



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Preparación y Caracterización de películas delgadas
de óxido de aluminio como un material dieléctrico
en una estructura tipo MOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

P R E S E N T A:

Alonso Fernández García

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2018





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A mi familia, ya que sin ella no podría haber logrado llegar tan lejos; a mi madre Gema García García por su eterna dedicación y comprensión, por siempre animarme a salir adelante y ser siempre mejor, a mi padre Antonio Fernández Castañeda porque de él aprendí a ser un hombre de bien, un hombre trabajador y respetuoso; a mis hermanos Raúl y Antonio con quien compartí muchos momentos inolvidables los que no cambiaría por nada en el mundo. A mi novia Miriam Nicolás Marín por toda la paciencia y el amor que me brindó durante todo este tiempo juntos, por ser una gran motivación e inspiración para salir siempre adelante.

Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por el apoyo brindado durante todo el tiempo que trabajé bajo su cuidado así como en la dirección de la presente tesis, los conocimientos adquiridos durante este trabajo fueron muy valiosos para mi formación académica.

A los técnicos académicos Dr. Omar Novelo Peralta e Ing. Juan Manuel García León, por su apoyo en sus respectivas áreas de trabajo.

A la UNAM por permitirme ser parte de tan prestigiosa institución y que dentro de sus maravillosas instalaciones me permitió crecer y desarrollarme como persona y profesionista.

Dedicado a mi familia...

Resumen

En el desarrollo de este proyecto se presenta el trabajo de investigación en formato de tesis, el cual consiste en sintetizar y caracterizar películas dieléctricas de óxido de aluminio (Al_2O_3); para ello, se elaboraron estructuras tipo MOS (Metal-Óxido-Semiconductor) utilizando óxido de zinc dopado con aluminio ($ZnO:Al$) como material semiconductor y contactos de aluminio como la parte metálica. El creciente interés por estudiar películas dieléctricas es debido al gran número de aplicaciones que pueden desarrollarse. Entre éstas destacan: la fabricación de transistores de efecto de campo (MOSFET'S) y la posibilidad de crear estructuras electroluminiscentes como las tipo MISIM (Metal-Insulator-Semiconductor-Insulator-Metal).

La síntesis de las películas dieléctricas y semiconductoras se llevó a cabo por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, utilizando como precursores; químicos de carácter organometálico que permiten su descomposición a bajas temperaturas. En el caso del ($ZnO:Al$) se utilizó acetato de zinc dihidratado y acetilacetato de aluminio, mientras que para las películas de (Al_2O_3) únicamente fue utilizado acetilacetato de aluminio. Los contactos de aluminio utilizados como electrodos metálicos fueron depositados por la técnica de evaporación térmica al vacío, utilizando una mascarilla para definir el patrón de los electrodos en la estructura *MOS*.

La estructura de este trabajo se divide en cinco capítulos. El primer capítulo trata los conceptos teóricos básicos de física de semiconductores, conductores y aislantes así como, las propiedades principales del ($ZnO:Al$) como material semiconductor y del (Al_2O_3) como material aislante. En el segundo capítulo, se aborda una breve descripción de las técnicas de crecimiento de películas delgadas utilizadas en el desarrollo de este trabajo. Para el capítulo tres, se describen las técnicas de caracterización utilizadas; mientras que en el capítulo cuatro, se plantea el desarrollo experimental. Por último, para el capítulo cinco se analizan y se discuten los resultados obtenidos para dar las conclusiones generales del proyecto.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	IV
Índice General	v
Introducción	VII
1. Fundamentos	1
1.1. Física de materiales	1
1.1.1. Semiconductores	1
1.1.1.1. Semiconductores intrínsecos	2
1.1.1.2. Semiconductores extrínsecos	3
1.1.1.3. Propiedades del ZnO:Al	5
1.1.1.4. Propiedades estructurales	5
1.1.1.5. Propiedades eléctricas	6
1.2. Materiales dieléctricos	7
1.2.1. Polarización y constante dieléctrica	8
1.3. Conducción en películas dieléctricas	10
1.3.1. Óxido de aluminio Al_2O_3	12
1.3.1.1. Propiedades estructurales del Al_2O_3	13
1.3.1.2. Propiedades eléctricas del Al_2O_3	13
1.4. Aplicaciones de películas dieléctricas	14
1.4.1. Pasivación	14
1.4.2. Planarización	14
1.4.3. Aislar componentes electrónicos	14
1.4.4. Electroluminiscencia y dispositivos TFEL	15
1.4.4.1. Teoría de operación	15
1.5. Estructura MOS	17
1.6. Rompimiento dieléctrico	22
1.6.1. Defectos en películas dieléctricas	23
2. Técnicas de crecimiento de películas delgadas	26

2.1. Películas delgadas	26
2.2. Técnicas de crecimiento de películas delgadas	27
2.2.1. Rocío pirolítico ultrasónico	27
2.2.1.1. Atomización de la solución precursora	28
2.2.1.2. Transporte del rocío	29
2.2.1.3. Pirólisis	29
2.3. Técnica de evaporación térmica al vacío	30
3. Técnicas de caracterización de películas delgadas	32
3.1. Perfilometría.	32
3.2. Espectroscopía Uv-Vis	33
3.3. Efecto Hall, Método de van der Pauw	36
3.3.1. Medición de la movilidad de portadores	36
3.4. Medición I-V (curvas de voltaje corriente)	38
4. Desarrollo experimental	39
4.1. Preparación y limpieza de sustratos	39
4.2. Depósito de películas de ZnO:Al	40
4.3. Depósito de películas de Al_2O_3	40
4.4. Depósito de los contactos metálicos de aluminio	41
4.5. Desarrollo de la estructura MOS	41
5. Resultados y conclusiones	43
5.1. Películas de $ZnO : Al$	43
5.1.1. Caracterización de la película de $ZnO : Al$	43
5.2. Película de Al_2O_3	46
5.2.1. Caracterización de la película de Al_2O_3	47
5.2.2. Caracterización MOS	50
5.3. Conclusiones	55
Bibliografía	57

Introducción

El constante avance en el estudio de dispositivos en película delgada, está ligado con la importancia que han adquirido en el desarrollo de tecnología del estado sólido. Desde tiempo atrás, existe un gran interés por crear nuevos dispositivos opto-electrónicos en capa delgada basados en distintos arreglos multicapas; como aquellos utilizados en el desarrollo de transistores de efecto de campo tipo MOS (*MOSFET*'s) del inglés: "metal oxide semiconductor field effect transistor" [1] y, estructuras electro-luminiscentes en película delgada (*TFEL*) del inglés: "thin film electro-luminescent" [2]. Ejemplo de las estructuras *TFEL* es el arreglo tipo *MISIM* (Metal-Insulator-Semiconductor-Insulator-Metal) utilizado ampliamente para el desarrollo de pantallas planas, tableros automovilísticos, etc. En éste caso particular la primer capa suele estar constituida por un contacto conductor transparente, la segunda y cuarta capa conformadas por un dieléctrico, comúnmente óxidos metálicos, y la capa responsable de dar el color característico es la semiconductor. Finalmente, la última capa metálica está constituida de electrodos metálicos (aluminio o platino). En el caso de los (*MOSFET*'s), la estructura más utilizada es la tipo *MOS* (Metal-Óxido-Semiconductor) en la que la utilidad de la capa dieléctrica es la de permitir la formación de un canal de conducción en la estructura y promover el funcionamiento del transistor. Se ha reportado ampliamente que la capa dieléctrica juega un papel importante tanto en la estructura tipo *MISIM* como en los transistores de efecto de campo. Es ésta capa la que regula el flujo de electrones a través del dispositivo.

Hay diversos parámetros a considerar en el desarrollo de un dispositivo multicapa como lo son: la cantidad de las capas dieléctricas utilizadas, el orden de éstas dentro de la estructura, el material con el que están construidas; así como el espesor de cada capa, ellos determinan el funcionamiento de un dispositivo basado en estructuras de este tipo. En primera instancia es imprescindible caracterizar el funcionamiento dieléctrico mediante mediciones y análisis de curvas I-V; por ello, es necesario la fabricación de estructuras tipo *MOS* para determinar las características eléctricas del material.

Objetivos

El objetivo de este trabajo de tesis es: fabricar películas de óxido de aluminio Al_2O_3 mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico; caracterizar, en primer lugar, sus propiedades cristalográficas y ópticas. Para la evaluación eléctrica se realizan estructuras

tipo *MOS* implementando como contacto conductor transparente óxido de zinc dopado con aluminio y electrodos de aluminio evaporados térmicamente.

Capítulo 1

Fundamentos

1.1. Física de materiales

Todos los sólidos contienen átomos unidos entre si y acomodados en distintas maneras en estructuras que pueden ser cristalinas o amorfas, la principal diferencia que existe entre ellos radica en la respuesta que tienen los distintos materiales ante una perturbación, ya sea: eléctrica, térmica, mecánica, etc. Una de las principales diferencias entre los materiales reside, justamente, en su capacidad de conducción eléctrica y los fenómenos relacionados a ella.

La necesidad por entender y explicar los fenómenos que ocurren en los materiales bajo cierto tipo de perturbaciones dió paso al origen de la teoría de bandas. En ella, se establece que estos electrones están acomodados en bandas conformadas por un gran número de estados energéticos, las cuales están separadas unas de otras, por regiones en las que no existen estados electrónicos posibles, a estas regiones se les da el nombre de brechas prohibidas o (band gap) siendo, el tamaño de estas brechas, la forma más utilizada para diferenciar entre aislantes, conductores y semiconductores.

1.1.1. Semiconductores

Los semiconductores derivan su nombre debido a la diferencia en la conducción eléctrica que poseen con respecto a los conductores y aislantes, y se diferencian entre si, por el tipo de conductividad que estos poseen, en: semiconductores extrínsecos e intrínsecos.

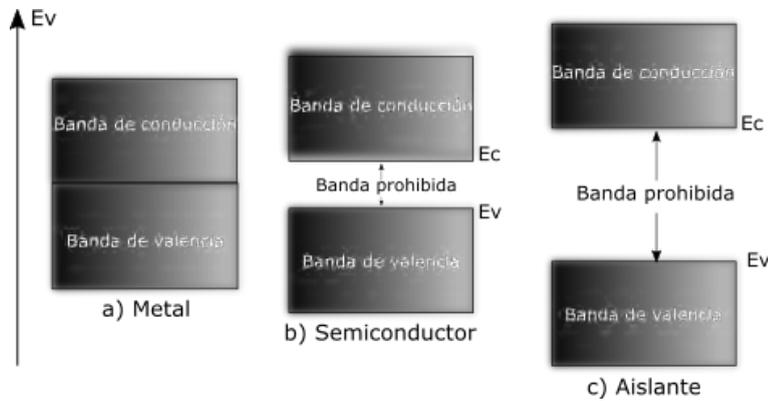


FIGURA 1.1: Esquema de bandas en el que se muestra la diferencia entre los distintos tipos de materiales: a) Metales, b) semiconductores, c) aislantes.

Una característica específica de los semiconductores es que pueden modificar su comportamiento eléctrico bajo distintas perturbaciones, tal como el aumento de temperatura o la presencia de un campo eléctrico externo.

Un material se considera semiconductor cuando sus bandas están parcialmente llenas o vacías y la brecha prohibida es muy pequeña; por ejemplo el arseniuro de galio (*GaAs*) cuyo band gap es de 1.43 eV, silicio (*Si*) con 1.12 eV y 0.67 eV para el caso del germanio (*Ge*) [3]. En la figura 1.1 se representa un esquema de bandas energéticas, donde el eje vertical corresponde a la energía de los electrones. Un electrón que tiene una energía no mayor a E_v se encontrará en la banda de valencia mientras que un electrón con una energía mayor a E_c estará en la banda de conducción. Esto nos permite definir el ancho de la banda prohibida como la diferencia $E_g = E_c - E_v$ [4].

1.1.1.1. Semiconductores intrínsecos

Un semiconductor intrínseco (elemental) es un material que consiste en un arreglo tridimensional de átomos del mismo tipo, es decir un material de el cual se presume su pureza, sin embargo existen semiconductores intrínsecos compuestos como el caso del ZnO. Los átomos que conforman un material cristalino están separados uno de otro por una distancia determinada denominada como parámetro de red, el cual varía de un material a otro, además dichos átomos están fijos y comparten entre si electrones llamados electrones de valencia, responsables de la interacción inter-atómica y de la formación de compuestos, dichos electrones están dispuestos en las capas más externas del átomo ya que los electrones de las capas más internas no juegan ningún papel debido a la fuerte interacción eléctrica con el núcleo. A una determinada temperatura, la red cristalina en la que se encuentran vibra debido a la energía térmica recibida del ambiente permitiendo que algunos electrones reciban la suficiente energía para ser libres, es decir, pueden moverse

por el cristal. Al convertirse en electrones libres dejan tras de sí una vacancia o hueco en su posición original, lo que da lugar a dos tipos de procesos de conducción de corriente eléctrica; la primera de ellas debido al movimiento de los electrones libres a través del cristal, si este movimiento es coordinado, se genera lo que denominamos como corriente eléctrica. El segundo proceso es debido a electrones que son cedidos por átomos vecinos que se mueven de capa a capa sin ser considerados como libres, este mecanismo se estudia con base al movimiento de las vacancias que los electrones cedidos dejan a su paso, por lo que su movimiento es opuesto al de los electrones libres. En un semiconductor intrínseco cada vacancia es creada por cada electrón que se vuelve libre, por lo tanto se tiene la misma densidad de electrones y huecos [5] es decir:

$$p_i = n_i \quad (1.1)$$

1.1.1.2. Semiconductores extrínsecos

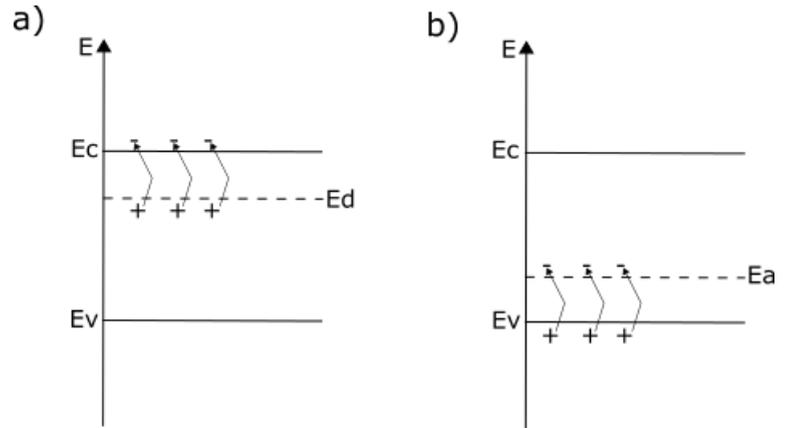
Se denomina a un semiconductor extrínseco a un material en el que la cantidad de electrones y huecos no es la misma, esto se obtiene agregando impurezas en forma de átomos de otro material el cual puede agregar o quitar un electrón y formar un semiconductor dopado cuyos portadores mayoritarios sean electrones o huecos.

Si se requiere aumentar la cantidad de electrones libres en el semiconductor se dopa con átomos que tengan un electrón extra al necesario para la unión perfecta con la estructura original del material (impurezas donadoras). En el modelo de bandas, los electrones provenientes de las impurezas donadoras corresponden a un nivel de energía E_d el cual se encuentra ligeramente debajo de la banda de conducción, por lo que a temperatura ambiente prácticamente todos los electrones (uno por impureza donadora) tienen la energía suficiente para ser libres, a este tipo de semiconductores dopados se les conoce como tipo N; ejemplos de este tipo de materiales son: $Si : As$, $Si : P$ y ZnO el cual, además de ser un semiconductor tipo N, tiene la característica de que al ser dopado con aluminio $ZnO : Al$ la densidad de electrones crece considerablemente aumentando su conductividad y haciendo un excelente candidato para ser utilizado como contacto conductor transparente.

Si se requiere disminuir la cantidad de electrones o aumentar la población de huecos se dopa al material con átomos que reciban un electrón de valencia proveniente de la estructura original (impurezas aceptoras) dichas impurezas corresponden a un nivel de

energía E_a el cual se encuentra apenas por arriba de la banda de valencia, de manera análoga a este tipo de semiconductores se les da el nombre de tipo P; algunos ejemplos, son: $Si : Ga$, $Si : B$, $ZnO : Li$, $NiO : Li$, etc., ver (figura 1.2).

FIGURA 1.2: Niveles de energía para impurezas donadoras y aceptoras con respecto a los niveles energéticos de las bandas de valencia y conducción. Imagen cortesía de L. A. Hernández [6]



En el caso de los semiconductores extrínsecos denotamos la concentración de electrones libres por n_o y de vacancias por p_o . Si existe una gran cantidad de electrones libres moviéndose a través de la red, la probabilidad de que uno de estos electrones encuentre una vacancia y se recombinen, es muy alta, por lo que p_o decrece con esa probabilidad. En efecto, si el semiconductor no está altamente dopado, esta probabilidad de recombinación es aproximadamente proporcional a n_o ; entonces p_o decrece por el mismo factor que n_o aumenta, así el producto $n_o p_o$ permanece constante lo que resulta en:

$$n_o p_o = n_i^2 \quad (1.2)$$

si se considera que cada átomo donador contribuye con un electrón libre podemos aproximar,

$$n_o \approx N_D$$

dónde N_D es el número de impurezas donadoras así de la ecuación 1.2 se sigue que,

$$p_o \approx \frac{n_i^2}{N_D}$$

De manera análoga sucede para el caso de átomos aceptores. Si la cantidad de impurezas incrementa demasiado la precisión de la ecuación anterior decrece.

En lo que resta de la sección se abordarán las principales características del $ZnO : Al$, semiconductor utilizado durante el desarrollo de este trabajo, dicho material, conformará una de las tres capas en la estructura MOS necesarias para caracterizar las propiedades dieléctricas del Al_2O_3 .

1.1.1.3. Propiedades del ZnO:Al

El óxido de zinc (ZnO) es uno de los materiales semiconductores más importantes en cuanto al desarrollo tecnológico de contactos conductores transparentes debido a que posee una gran estabilidad química y mecánica en conjunto a su abundancia y su baja toxicidad [7]. Por si solo, el ZnO no estequiométrico, es decir, con vacancias de oxígeno o exceso de zinc, es un semiconductor tipo N. En los estudios realizados, la naturaleza de su conducción había sido adjudicada a las vacancias de oxígeno o defectos de zinc intersticiales, sin embargo la conductividad del óxido ZnO sin impurificar es relativamente baja. Por otra parte, la capacidad de modificar sus propiedades físicas cuando éste es dopado con distintos materiales, como la disminución de ancho de banda prohibida, hacen a este un material muy atractivo para la industria optoelectrónica ya que al ser dopado con aluminio se agregan impurezas donadoras y se promueve que la densidad de portadores mayoritarios sean justamente electrones; también, debido a su alta transmitancia óptica resulta en un material que permite la elaboración de óxidos conductores transparentes ($TCO's$) [8] convirtiéndose en uno de los materiales más utilizados en la fabricación de celdas solares, estructuras electroluminiscentes, etc.

1.1.1.4. Propiedades estructurales

El óxido de zinc posee una estructura tipo Wurzita (*figura. 1.3*) con una brecha energética prohibida de 3.3 eV a temperatura ambiente, al ser dopado con aluminio estos son incorporados en la estructura del ZnO sustitucionalmente en el lugar que ocupa el zinc.

Cuando se estudian las propiedades estructurales del ZnO se ha observado que existe una dependencia de la transmitancia óptica con el espesor de la muestra además de un mejoramiento en la cristalinidad y el tamaño de cristal, lo mismo ocurre con el band gap óptico E_g cuando el espesor de la muestra disminuye, el band gap aumenta. Esto puede deberse al tamaño de grano, el estrés en la red cristalina y a defectos estructurales [9–11].

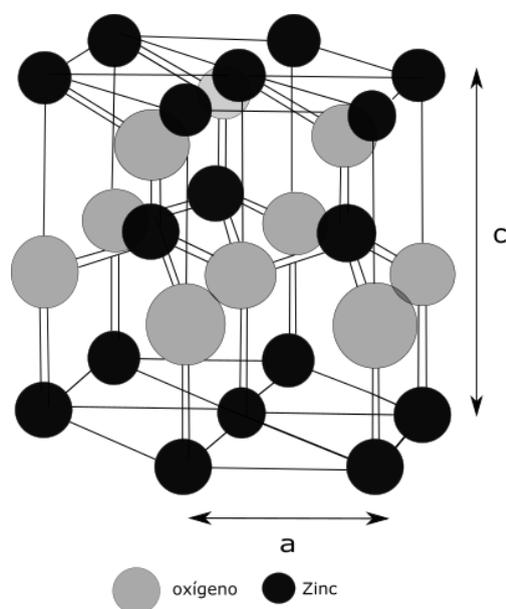


FIGURA 1.3: Estructura cristalina del ZnO, corresponde al tipo wurzita la cual también puede observarse en el ZnS. En ella se observan los átomos de oxígeno en color gris mientras que los átomos correspondientes al zinc están en color negro.

1.1.1.5. Propiedades eléctricas

Al ser dopado con aluminio, el óxido de zinc aumenta su densidad de portadores de carga y por lo tanto la conductividad característica de un semiconductor tipo N. Se agrega también, la posibilidad de ser utilizado como un contacto conductor transparente ya que este tipo de semiconductor posee un transmitancia óptica en el rango visible del espectro electromagnético por arriba del 80 %, este material ha sido depositado mediante distintas técnicas entre las que destacan: rf-sputtering (sputtering de radio frecuencia), rocío pirolítico neumático, rocío pirolítico ultrasónico, ablación láser, deposición electroquímica, oxidación térmica, etc.

En el estudio de sus propiedades eléctricas se ha observado una disminución en la resistividad eléctrica con el aumento en la cantidad de dopaje debido al incremento de los portadores de carga provenientes desde los iones de aluminio Al^{3+} incorporados de manera sustitucional en la red ocupando el lugar de los cationes de zinc Zn^{2+} [10]; sin embargo, se ha observado que cuando la cantidad de dopaje aumenta a partir de cierto valor, la resistencia también aumenta, esto debido probablemente a la formación de óxido de aluminio en la superficie del material [12–14].

1.2. Materiales dieléctricos

Un material que se considera como aislante es aquel que tiene sus bandas de energía completamente llenas o vacías por lo que no permite el movimiento de los electrones bajo la acción de un campo eléctrico, además de que poseen bandas energéticas prohibidas muy grandes. Los materiales dieléctricos se caracterizan por poseer una baja conductividad eléctrica; es decir, $\sigma \ll 1$ y tienen además la capacidad de formar dipolos cuando estos son sometidos a campos eléctricos.

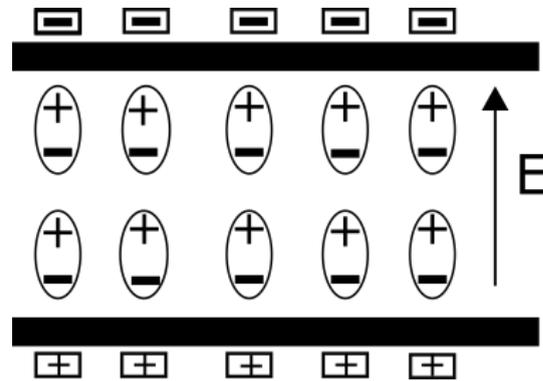
Los dieléctricos que combinan altas constantes dieléctricas y bajas pérdidas son usados en dispositivos microondas como guías de ondas y capacitores [15]. Mientras que la variación de los parámetros dieléctricos puede afectar el funcionamiento de dispositivos electrónicos, el conocimiento preciso de dicha variación, como función de la temperatura, permite el desarrollo de muchas aplicaciones en las que se requiera una permisividad eléctrica variable [16, 17]. Cuando distintos materiales dieléctricos son fabricados en película delgada pueden ser utilizados para: aislar capas conductoras de circuitos electrónicos, facilitar la difusión de impurezas cuando se utilizan óxidos altamente dopados, ser utilizado en un crecimiento de capas protectoras que previenen la pérdida de dopantes así como la oxidación, etc. En el caso de los materiales utilizados como aislantes en dispositivos microelectrónicos se ha despertado el interés por utilizar nuevos materiales dieléctricos como posibles sustitutos al SiO_2 ya que la disminución en el tamaño de los circuitos integrados promueve fenómenos de tunelamiento electrónico. En el SiO_2 esto resulta en corrientes de fuga y la inestabilidad de los circuitos. Se ha propuesto al Al_2O_3 como un excelente sustituto debido a sus propiedades eléctricas como ejemplo su alta constante dieléctrica; así, es posible crear microcircuitos con capas aislantes sacrificando un incremento en el espesor pero evitando el tunelamiento electrónico. Además se estudian materiales con los que se han obtenido excelentes resultados como el caso del óxido de titanio TiO_2 , el óxido de zirconio ZrO_2 , etc [18, 19].

Dentro de un material dieléctrico existen distintos efectos relacionados a la aplicación de un campo eléctrico externo, como la polarización eléctrica, además de los fenómenos de conducción que pueden llevarse a cabo en un material debido a perturbaciones de este tipo. Por ello, en las subsecuentes secciones abordaremos dichos aspectos.

1.2.1. Polarización y constante dieléctrica

La polarización dieléctrica es el resultado de la orientación y redistribución de las cargas cuando un campo eléctrico es aplicado a un material, macroscopicamente esto se ve reflejado en el incremento de la capacitancia eléctrica en un condensador de placas paralelas en el que se inserta un dieléctrico en medio y microscópicamente se ve reflejado en términos del momento dipolar eléctrico inducido. Para realizar un estudio del proceso de polarización en un material comenzamos considerando un capacitor de placas paralelas cuyos electrodos tengan un área transversal A y que estén espaciados a una distancia d . Bajo estas condiciones, cuando un potencial eléctrico es aplicado, el campo eléctrico entre los electrodos sin considerar los efectos de borde es $E = V/d$, por otro lado, la capacitancia de un capacitor en el vacío es $C_0 = \epsilon_0 A/d$ y la carga almacenada en el será $Q_0 = A\epsilon_0 E$ [20].

FIGURA 1.4: Condensador de placas paralelas, dentro un material dieléctrico, se observa la polarización eléctrica; es decir, la alineación de las cargas gracias a la aplicación de un campo eléctrico externo.



Si un dieléctrico homogéneo es introducido entre las placas manteniendo el potencial constante, la carga almacenada en el dieléctrico será:

$$Q = \epsilon_0 \epsilon A E \quad (1.3)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del medio material. Dado que ϵ siempre es mayor que la unidad, la carga almacenada en un capacitor con un material dieléctrico siempre es mayor que aquella en un capacitor con vacío entre las placas paralelas.

$$\Delta Q = A E \epsilon_0 (\epsilon - 1) \quad (1.4)$$

Este incremento puede ser atribuido a la aparición de cargas en las superficies del dieléctrico (*Figura 1.4*), éste sistema de cargas es aparentemente neutral y posee un momento dipolar definido como:

$$\mu = AE\epsilon_0(\epsilon - 1)d \quad (1.5)$$

dado que el volumen del dieléctrico es $V = Ad$, el momento dipolar por unidad de volumen es:

$$P = \frac{\mu}{Ad} = E\epsilon_0(\epsilon - 1) = \chi\epsilon_0 E \quad (1.6)$$

La cantidad P es la polarización del dieléctrico y denota el momento dipolar por unidad de volumen, cuyas unidades son C/m^2 . La constante $\chi = (\epsilon - 1)$ es llamada la susceptibilidad del medio.

Dentro de un material dieléctrico pueden existir distintos tipos de polarización que en conjunto resultan ser la polarización total (α) del material dieléctrico, la cual está definida como la suma de cada contribución de la siguiente forma:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o \quad (1.7)$$

donde α_e es la polarización electrónica, α_a es la polarización atómica u iónica y α_o es la polarización orientacional, cada una de ellas, relacionadas a procesos con características diferentes.

Polarización electrónica: La forma clásica de considerar la polarización electrónica es visualizar un átomo como un arreglo que consiste de un núcleo rodeado de una nube electrónica. Cuando un campo eléctrico es aplicado las partículas cargadas sienten una fuerza eléctrica que tiene como resultado el desplazamiento del centro de la carga eléctrica negativa con respecto al centro del núcleo, por lo tanto es inducido un momento dipolar y se dice entonces que el átomo está polarizado eléctricamente. La polarizabilidad electrónica α_e puede ser calculada si se toma como primera aproximación que la carga es difundida de manera uniforme en una esfera de radio R de manera que el momento dipolar inducido es:

$$p_e = (4\pi\epsilon_0 R^3)E \quad (1.8)$$

Polarización atómica u iónica: Este tipo de polarización se presenta en sustancias iónicas con moléculas polares o no polares, las que, como consecuencia del carácter (iónico o covalente) de la unión, tienen átomos con excesos de cargas positivas o negativas (iones)

entonces el desplazamiento de átomos con exceso de carga con respecto de otros crean un momento dipolar entre si.

Polarización orientacional: Se produce solamente en las sustancias cuyas moléculas son polares, es decir que contienen dipolos aún sin la presencia de campo eléctrico exterior. Estos dipolos normalmente están distribuidos al azar por lo que anulan su contribución entre sí a la polarización neta del material; sin embargo, cuando un campo eléctrico externo es aplicado estos dipolos se orientan, con la consiguiente polarización de la sustancia. El orden de las moléculas en el material se ve afectado con el aumento de la temperatura provocando la disminución de la polarización por orientación.

1.3. Conducción en películas dieléctricas

Una vez que se han considerado las propiedades de polarización nos centramos en los mecanismos por los cuales, los materiales dieléctricos pueden conducir una corriente eléctrica; en particular, es necesario comprender como los materiales dieléctricos en bajas dimensionalidades se comportan ante la presencia de un campo eléctrico externo.

La movilidad (μ) de los portadores de carga en los materiales sólidos es menor que en los gases debido a las colisiones que sufren los electrones con los átomos de la red. Estos electrones son atrapados y emitidos de centros de carga localizados, disminuyendo su velocidad de deriva, la cual definimos como $V_d = \mu_e E$. Por lo tanto, las trampas electrónicas disminuyen la movilidad de los portadores de carga. La deriva de los electrones genera una corriente eléctrica por lo que es de suma importancia estudiar como interaccionan los electrones con la red dentro del material aislante.

Las películas dieléctricas utilizadas en el desarrollo de estructuras multicapa (MISIM, MOS, MIM, MOSFET's, etc) permiten estudiar los mecanismos de conducción dividiéndolos en dos grupos. El primero de ellos, se basa en los procesos asociados a la interfaz electrodo-dieléctrico al cual se le denomina como mecanismo de conducción limitado por electrodos. El segundo grupo se basa en los mecanismos de conducción asociados a las propiedades del material dieléctrico, a este grupo lo denominamos como mecanismos de conducción limitados al material en bulto [21].

A continuación, abordamos los principales mecanismos de conducción en películas dieléctricas distinguiéndolos de acuerdo al grupo de conducción al que pertenecen.

Emisión termoiónica o Schottky: Es uno de los mecanismos más importantes de conducción, corresponde a los fenómenos limitados a la interfaz electrodo-dieléctrico. Consiste en que los electrones obtienen la suficiente energía por medio del incremento de temperatura y asistidos por la presencia de un campo eléctrico, que permiten disminuir la barrera de potencial entre la superficie del electrodo y su unión con el material dieléctrico. Logrando así que, los electrones se difundan en él y contribuyan a la conducción eléctrica, la expresión para este tipo de emisión es descrita como:

$$J = AT^2 \exp \left[\frac{-q(\sigma_b - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_r\epsilon_0})}{kT} \right] \quad (1.9)$$

$$A = \frac{4\pi k^2 m^*}{h^3} = \frac{120m^*}{m_0}$$

donde J es la densidad de corriente, T es la temperatura, q es la carga del electrón, $q\sigma_b$ es la barrera de potencial, E es el campo eléctrico aplicado, k es la constante de Boltzman, h es la constante de Planck, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ϵ_r es la constante dieléctrica óptica o dinámica y A es la constante de Richardson.

Efecto túnel Fowler-Nordheim: Si seguimos los principios de la mecánica clásica, cuando un electrón choca con una barrera de potencial y este posee una energía menor será rebotado; sin embargo, la mecánica cuántica predice que la función de onda es capaz de penetrar dicha barrera, es decir, la probabilidad de que el electrón exista del otro lado de la barrera no es cero. A este fenómeno se le conoce como efecto túnel. El tunelaje de Fowler- Nordheim ocurre cuando el campo aplicado es lo suficientemente grande tal que la función de onda electrónica puede penetrar la barrera de potencial a la banda de conducción del material dieléctrico. La expresión para el efecto túnel F-N es:

$$J = \frac{q^3 E^2}{8\pi h q \sigma_B} \exp \left[\frac{-8\pi(2qm_T^*)^{1/2}}{3hE} \sigma_B^{3/2} \right] \quad (1.10)$$

donde m_T^* es la masa efectiva de tunelaje en el material dieléctrico. Para extraer la corriente debida a este efecto, uno puede medir las características del material mediante

la técnica de corriente voltaje (I-V) a temperaturas bajas en las que la emisión termoiónica sea despreciable y domine el efecto túnel F-N.

Emisión de Poole-Frenkel: Es un mecanismo de conducción limitado a las propiedades del material en bulto, de características similares a la emisión termoiónica, la excitación térmica permite que los electrones sean emitidos desde trampas a la banda de conducción del dieléctrico. Si consideramos una trampa electrónica ocupada y se aplica sobre el material un campo eléctrico externo, la barrera de energía potencial puede ser disminuida incrementando la probabilidad de que un electrón excitado térmicamente logre salir de la trampa e introducirse en la banda de conducción del material dieléctrico. La conducción debida a este efecto está dada por:

$$J = q\mu N_C E \exp \left[\frac{-q(\sigma_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon_0\epsilon_i})}{kT} \right] \quad (1.11)$$

donde μ es la movilidad electrónica, N_C es la densidad de estados en la banda de conducción, $q\sigma_T$ es el nivel de energía de las trampas, dado que la emisión de P-F es debida a la activación térmica este tipo de conducción se observa a menudo bajo condiciones de altas temperaturas y altos valores de campos eléctricos.[22–24]

En lo que resta de la sección presentamos las características más relevantes del material dieléctrico utilizado Al_2O_3

1.3.1. Óxido de aluminio Al_2O_3

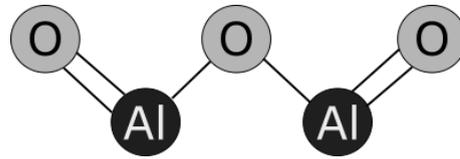
La alúmina mejor conocida como óxido de aluminio, bauxita (mezclada con otros óxidos) o corindón es un tipo de dieléctrico inorgánico de gran importancia tecnológica debido a que, junto con los silicatos, es uno de los materiales más abundantes de la corteza terrestre tiene un punto de fusión de 2053 °C y posee varias fases que dependen de la pureza del material y de la temperatura de depósito. Posee excelentes propiedades químicas y físicas; tal como, su alta conductividad térmica y su alto grado de resistencia a la corrosión. En la industria microelectrónica es utilizado como capa aislante de componentes electrónicos en transistores de efecto de campo MOSFET, aislando los circuitos integrados. Posee la capacidad de ser utilizado en la elaboración de sensores de humedad y en estructuras electroluminiscentes protegiendo la capa activa del rompimiento dieléctrico y previniendo

la difusión de impurezas; además, de proveer estados superficiales en la frontera de la capa de óxido y la capa activa de las estructuras tipo MISIM.

1.3.1.1. Propiedades estructurales del Al_2O_3

Existen distintas fases del óxido de aluminio entre ellas destaca el corindón o $\alpha - Al_2O_3$, la cual es estable a altas temperaturas. Su estructura consiste en una matriz hexagonal de iones de óxido (O^{2-}) llenos, con los iones (Al^{3+}) ocupando intersticios octaédricos. No obstante existen otras fases, como son: γ y η cúbicas, fase hexagonal ξ , fase δ la cual puede ser tetragonal u ortorrómbica, etc. Cada fase posee distintas características físicas, sin embargo se han encontrado propiedades interesantes en el óxido de aluminio en su estado amorfo [25].

FIGURA 1.5: Molécula del óxido de aluminio. En negro los átomos de aluminio y en gris los átomos de oxígeno.



1.3.1.2. Propiedades eléctricas del Al_2O_3

Películas de óxido de aluminio han sido depositadas con distintas técnicas y se han obtenido muestras con excelentes características eléctricas y ópticas *M. Aguilar et. al.* [26] reportan películas de óxido de aluminio elaboradas por la técnica de rocío pirolítico usando una solución de acetilacetonato de aluminio con N-N dimetilformamida agregando vapor de agua en paralelo al rocío de la solución, utilizando además como sustrato Si (100). Bajo estas condiciones, reportan valor de rompimiento dieléctrico de 5 MV/cm un band gap óptico de 5.63 eV y un índice de refracción a 630 nm de 1.66; por otro lado *P. Katiyar et. al.* [27] utilizando la técnica de deposición por láser pulsado obtuvieron películas de óxido de aluminio en estado amorfo depositado sobre silicio con excelentes propiedades dieléctricas.

Se ha reportado la elaboración de películas de óxido de aluminio crecidas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico con excelentes propiedades eléctricas como un campo de rompimiento de 6 MV/cm , un índice de refracción de 1.645 y una transmitancia óptica de 88% en rango de $400 - 900 \text{ nm}$ [28, 29].

Una vez que se ha estudiado las propiedades de los materiales dieléctricos nos centraremos en presentar algunas de las aplicaciones más importantes entre ellas la de mayor importancia para el desarrollo de éste trabajo: la electroluminiscencia y los dispositivos TFEL.

1.4. Aplicaciones de películas dieléctricas

1.4.1. Pasivación

Es definida como un proceso en el que se agrega una capa aislante sobre una superficie semiconductor de cualquier tipo con el objetivo de aislar dicho material del entorno evitando la difusión de impurezas y proporcionar una estabilidad electrónica de la superficie. Se ha observado que en la superficie semiconductor existen estados superficiales, que de reaccionar con el ambiente, afectan el funcionamiento de un dispositivo semiconductor; estas capas pueden formarse de manera instantánea como el caso del acero inoxidable, en el que se forma una película delgada de óxidos en su superficie que funcionan como protección a la corrosión.

1.4.2. Planarización

Consiste en la formación de películas aislantes que disminuyan la rugosidad de una superficie o un microcircuito, lo que permite formar sobre ellas nuevos depósitos o componentes evitando su deformación.

1.4.3. Aislar componentes electrónicos

Una de las principales aplicaciones de las películas dieléctricas es la que involucra dispositivos multicapas, donde son utilizadas como películas aislantes entre componentes metálicos o semiconductores en microcircuitos electrónicos formados por componentes activos y pasivos. Una de las aplicaciones más importantes de las películas dieléctricas, se encuentra en el desarrollo de transistores *MOSFET*'s, los cuales se basan en una estructura tipo MOS (*figura. 1.6*), estos son utilizados en circuitos lógicos, como los empleados en un *CPU* (Central Processing Unit) de una computadora personal [30].

1.4.4. Electroluminiscencia y dispositivos TFEL

Junto con los transistores de efecto de campo *MOSFET's* las estructuras electroluminiscentes son las aplicaciones más importantes en las que el desarrollo de películas dieléctricas es de gran interés. En el caso de los materiales electroluminiscentes, es útil comenzar examinando las características que distinguen a los materiales y dispositivos *EL* de polvo y *TFEL* de los dispositivos de tipo diodo o *LED's*.

A diferencia de los dispositivos *LED's* en los que los materiales utilizados son de naturaleza monocristalina los materiales en dispositivos *TFEL* son policristalinos. La estructura tipo *MISIM* es solo una de las posibles configuraciones en las que se puede obtener un dispositivo electroluminiscente. En ella, la utilización de dos películas aislantes es necesaria.

En los materiales en polvo *EL* y *TFEL*, la luminiscencia se deriva generalmente de cargas no móviles. Los portadores de carga están atrapados en trampas de tipo donador/receptor o en centros de recombinación en el caso de películas delgadas *TFEL*. Estos son, materiales aislantes. El transporte de carga ocurre por un mecanismo que no sea solo el transporte de banda como el caso de los *LED's*. Después de la aplicación de un campo eléctrico elevado, se produce un flujo de carga, a pesar de que los materiales *EL* son aislantes.

1.4.4.1. Teoría de operación

Los procesos electrónicos más importantes en un dispositivo *TFEL* ocurren tanto en la película de fósforo como en las interfaces. La capa de fósforo debe satisfacer un número determinado de criterios para emitir luz de manera eficiente:

- a) ser transparente para la longitud de onda de la luz emitida.
- b) contener impurezas teniendo estados cuánticos localizados.
- c) ser un aislante eléctrico.
- d) exhibir un comportamiento tipo avalancha. Un proceso que ocurre cuando un campo eléctrico crítico es alcanzado. El campo eléctrico es del orden de 10^8 V/m. Un grosor típico de 1 micrómetro permite que el campo eléctrico crítico sea alcanzado cuando 100 V cruzan a través de este.

- e) los electrones que generan luz deben poder caer en estados localizados a causa de la emisión de luz incluso en la presencia de un campo eléctrico elevado en la capa de fósforo

El proceso de emisión de luz inicia con la aplicación de un voltaje a través de los electrodos del dispositivo *TFEL*, causando que la capa de fósforo sostenga un campo eléctrico elevado. Este campo eléctrico permite atrapar electrones en estados interfaciales en las interfaces de la película, para tunelar a la banda de conducción de la película de fósforo. Una vez viajando en la banda de conducción, estos electrones se "calientan" poseyendo unos pocos *ev* de energía cinética, estos pueden impactar o excitar centros de impurezas causando que los electrones en el estado base de los centros de impureza se exciten. Cuando esos electrones excitados regresan a su estado base, luz es emitida.

Para la emisión continua y efectiva de luz un voltaje alterno es necesario.

La emisión de luz inicia en un cambio abrupto aun voltaje fijo específico V_t este es inherente en un proceso de avalancha, y es muy usado en aplicaciones de dispositivos *TFEL*.

La importancia entonces de este apartado, es determinar el propósito de la película aislante en dispositivos *EL*. Para voltajes manejados por debajo de este voltaje fijo (V_t), la película de fósforo es un aislante, sin embargo, cuando altos voltajes son manejados, la capa de fósforo se encuentra en un estado de avalancha, y por lo tanto la caída de potencial a través de la película es restringido, la película dieléctrica limita el máximo flujo de corriente a la película de fósforo de acuerdo a la ecuación:

$$i = C \frac{dV}{dt} \quad (1.12)$$

donde C es la capacitancia efectiva de la capa dieléctrica por unidad de área y V es el voltaje aplicado. Se ha determinado experimentalmente que el brillo de un dispositivo *EL* es sustancialmente proporcional a la cantidad de carga por unidad de area que fluye a través de la película de fósforo solo para voltajes aplicados que excedan V_t el cual es determinado por la siguiente ecuación:

$$q = C_i(V - V_t) \quad (1.13)$$

donde V_t es el voltaje fijo y V es el voltaje aplicado. claramente se desea un dieléctrico con capacitancia eléctrica elevada para maximizar la transferencia de carga a través del fósforo en el dispositivo EL y así incrementar su brillo.

Sabemos que $C_i = \epsilon_0 \epsilon_d / d$ donde d es el espesor de la película dieléctrica y ϵ_d es la constante dieléctrica relativa del material dieléctrico por esta razón, materiales con una constante dieléctrica muy elevada juegan un rol muy importante en dispositivos EL . Además debemos notar que siguiendo esta ecuación el espesor de la película dieléctrica necesita ser minimizada, pero este espesor puede ser mucho mas grande para materiales con una constante dieléctrica muy elevada. Por ejemplo, una película de 20 micras de titanato de bario la cual tiene una constante dieléctrica relativa de 2000 en realidad proporcionara un valor de C_i que es al menos 4 veces más grande que una película de alúmina (Al_2O_3) de un grosor de 0.4 micras con una constante dieléctrica de 11. Ahora $Q = C_i(v - vt)$ será mucho mayor y el brillo máximo que puede obtenerse del dispositivo EL incrementa [32].

Para utilizar el Al_2O_3 como un material dieléctrico en una estructura electroluminiscente será necesario caracterizar sus propiedades eléctricas, la construcción de una estructura MOS es imprescindible; por ello, abordaremos a continuación una revisión a los conceptos del funcionamiento de una estructura de este tipo.

1.5. Estructura MOS

El acrónimo MOS deriva de Metal-Oxide-Semiconductor, este tipo de estructura consiste de un contacto metálico generalmente de Al , una capa dieléctrica como SiO_2 , Al_2O_3 , Eu_2O_3 , etc., y un semiconductor que puede ser tipo P o tipo N, siendo el silicio dopado el utilizado más comúnmente . Este tipo de estructura permite la caracterización de las propiedades dieléctricas de un material y determina su potencial aplicación tecnológica.

La estructura MOS , bajo condiciones ideales, debe contar con características específicas. Bajo estas condiciones, el capacitor tipo MOS se considera como una estructura cuyas propiedades solo dependen de la coordenada x que es llamada la coordenada geométrica del sistema, estas son:

- a) El contacto metálico es lo suficientemente delgado como para ser considerado como una superficie o región equipotencial bajo a.c y d.c.

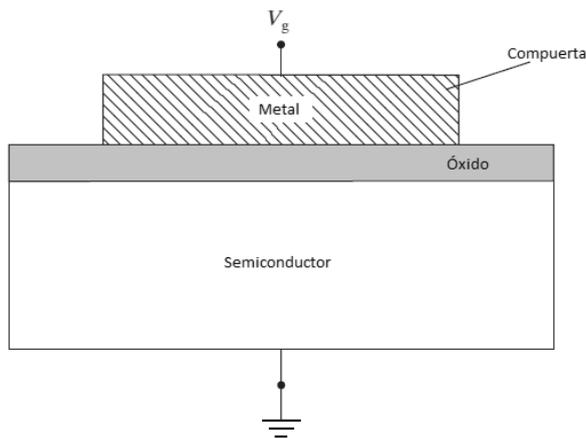


FIGURA 1.6: Esquema de una estructura *MOS* (Metal-Óxido-Semiconductor) en el presente trabajo se utiliza: *ZnO* : *Al* como semiconductor, Al_2O_3 como aislante y contactos de *Al* como metal.

- b) El óxido es un perfecto aislante con un flujo de corriente a través de la capa igual a cero cuando esta se encuentra en condiciones estáticas.
- c) No existen centros de carga en la capa dieléctrica o en la interfaz óxido-semiconductor.
- d) El semiconductor es uniformemente dopado.
- e) El semiconductor es lo suficiente grueso tal que, sin importar el potencial eléctrico aplicado, es posible encontrar una región en el bulto del semiconductor que este libre de campo eléctrico.
- f) Existe un contacto óhmico entre el metal y el semiconductor.

Sin embargo, estas idealizaciones no están lejos de la realidad ya que se han elaborado estructuras con condiciones que cumplen, si no todas la mayoría de los requisitos de una estructura que se considera como ideal.

El modelo de bandas es indispensable para el estudio de las propiedades de la estructura tipo *MOS*. Gracias a este modelo podemos visualizar lo que ocurre internamente en la estructura para cada componente (*figura 1.7*). En el diagrama, se representa el nivel mínimo de energía que debe poseer un electrón para ser libre. La diferencia entre la energía del vacío y la energía del nivel de Fermi en un metal es conocida como la función de trabajo del metal ϕ_m . En un semiconductor el tamaño de la barrera de energía es especificado en términos de la afinidad electrónica, ξ la diferencia de energía entre la parte inferior de la banda de conducción y la superficie del material [31].

Al aplicar cierto voltaje al contacto metálico y conectar a tierra el semiconductor podemos obtener tres condiciones bajo las que operará la estructura *MOS*: acumulación, empobrecimiento e inversión. Con el voltaje aplicado la estructura ha de comportarse

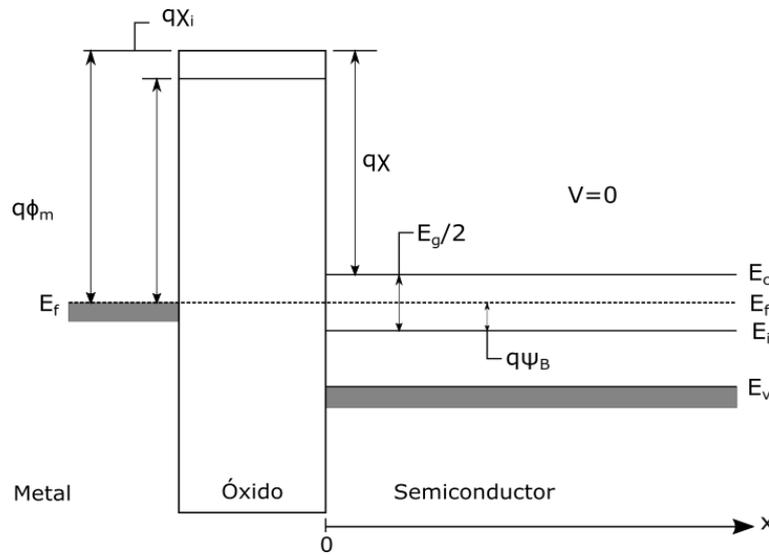


FIGURA 1.7: Diagrama de bandas de una estructura MOS con un semiconductor tipo N sin ningún voltaje aplicado, en ella se muestran: ϕ_m la función de trabajo del metal, X_i la susceptibilidad eléctrica del aislante, X la susceptibilidad del semiconductor, E_g el valor de la banda prohibida o (band gap), Ψ_B la diferencia entre el nivel de Fermi intrínseco y el nivel de Fermi del material.

como un capacitor de placas paralelas, así, se puede expresar la carga por unidad de área por la relación ya conocida:

$$Q = CV_G$$

Donde C es la capacitancia y V_G es el voltaje que se le aplica al contacto metálico, además la capacitancia dentro del óxido se define como:

$$C_{ox} = \frac{K_{ox}\epsilon_0}{x_{ox}}$$

Donde K_{ox} es la constante dieléctrica del óxido, x_{ox} es el espesor de la película dieléctrica y ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío. Al aplicar un voltaje positivo al contacto metálico se obtiene la condición de acumulación (*figura 1.8*). En ella los portadores mayoritarios (electrones) del semiconductor tipo N, comienzan a aglomerarse en la interfaz del óxido debido a la creación del campo eléctrico producto de la diferencia de potencial creado; así, la región en la cual se acumulan los electrones funciona bajo estas condiciones como un semiconductor tipo N^+ , es decir, un semiconductor tipo N pero con mayor concentración de electrones.

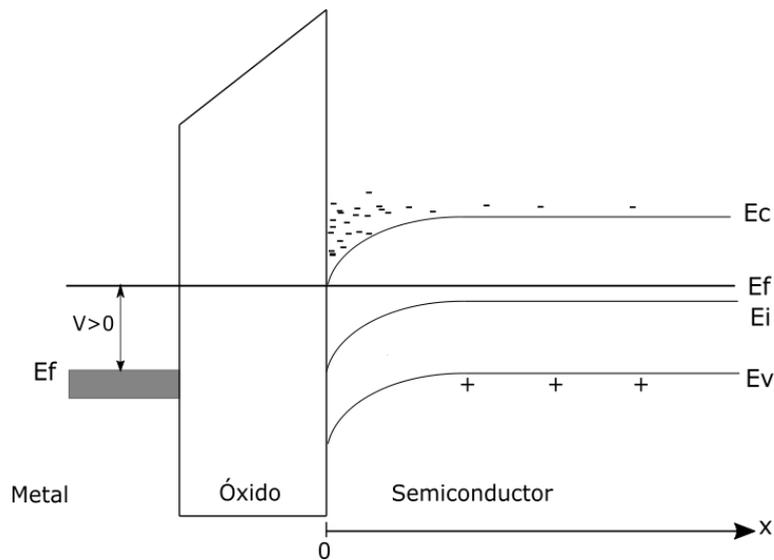


FIGURA 1.8: Estructura MOS bajo la condición de acumulación con un voltaje positivo aplicado sobre el metal.

Sí ahora se aplica un voltaje negativo, se presenta la condición de empobrecimiento, (*figura. 1.9*), llamada así debido a que al aplicar el voltaje los portadores mayoritarios son repelidos de la interfaz del óxido produciendo una región de carga espacial debido a los iones positivos dejados atrás. También se obtiene de esto una capacitancia debida a la región de carga espacial dada por:

$$C_{se} = \frac{K_{se}\epsilon_0}{x_d}$$

Donde K_{se} es la constante dieléctrica del semiconductor y x_d es el espesor de la región de carga espacial. Se observa además que si se aumenta el voltaje aplicado la región de carga espacial crece y la capacitancia C_{se} disminuye.

Si se continúa aumentando el voltaje aplicado se llega a la condición de inversión (*figura. 1.10*), denominada de esta forma debido a que el campo eléctrico presente es tan intenso que comienza a confinar los huecos libres cerca de la interfaz del óxido con lo que se crea una pequeña región en la que los portadores de carga son los huecos, por lo que dicha región se comporta como un semiconductor tipo P (invirtiendo el tipo de conducción del semiconductor original). Sí se está trabajando con un semiconductor tipo P, la condición de acumulación se logra aplicando sobre el contacto metálico un voltaje negativo y conectando el semiconductor a tierra. Al aplicar ahora un voltaje positivo se logra la condición de empobrecimiento para finalmente llegar a la condición de inversión cuando el voltaje aplicado es lo suficientemente positivo, produciendo una región en la

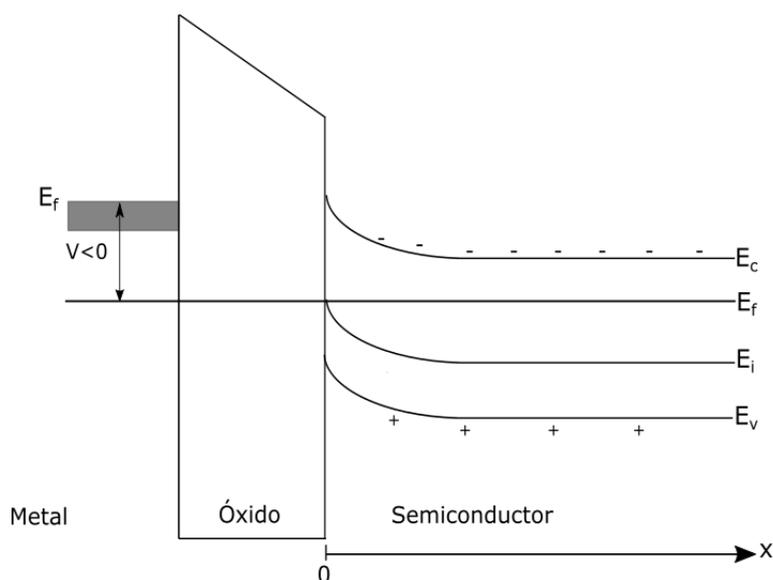


FIGURA 1.9: Estructura *MOS* bajo la condición de empobrecimiento con un voltaje negativo aplicado sobre el metal

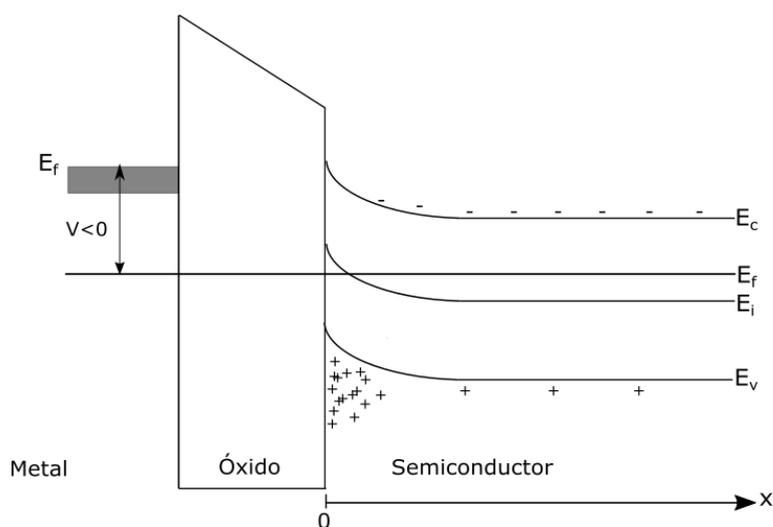


FIGURA 1.10: Estructura *MOS* bajo la condición de inversión con un voltaje negativo aplicado sobre el metal.

interfaz del óxido de tipo N. Esta última condición, la de inversión, es la que permite desarrollar los transistores tipo *MOSFET*'s gracias al canal de conducción que se crea al aumentar el voltaje.

Cuando se sigue aumentando el campo eléctrico aplicado sobre un material de este tipo se alcanza la condición del rompimiento dieléctrico, una condición irreversible e indeseable cuando se buscan fabricar dispositivos optoelectrónicos estables.

1.6. Rompimiento dieléctrico

Uno de los aspectos más importantes a tomar en cuenta de las propiedades de un material dieléctrico, es la capacidad que este posee de ser un material aislante, incluso cuando es sometido a un campo eléctrico externo muy intenso. Hay una condición conocida como rompimiento dieléctrico en la que el material pierde sus propiedades de aislante y cuyo valor se denomina como rigidez dieléctrica del material, la cual depende de un gran número de factores externos como son:

- a) La concentración de campos eléctricos altos en los bordes de los contactos.
- b) Homogeneidad y espesor de las muestras.
- c) La mezcla de impurezas y otros factores de contaminación.
- d) La existencia de defectos en la película.

Esta rigidez se puede definir como el cociente entre el máximo valor de voltaje eléctrico al que es sometido un material dieléctrico y su espesor correspondiente,

$$E_r = \frac{V_{max}}{d}. \quad (1.14)$$

Existe toda una teoría detrás del fenómeno de rompimiento dieléctrico y, de hecho, se estudia el rompimiento dieléctrico de sólidos, líquidos y gases por separado. La teoría electrónica del rompimiento dieléctrico establece que la rigidez dieléctrica de un material como función del espesor de la muestra se debe comportar linealmente, la no linealidad de esta relación es debida a factores extrínsecos de la muestra en si. El fenómeno de rompimiento dieléctrico en sí es estudiado por la interacción de los electrones con la red cristalina o con la estructura amorfa según sea el caso. Cuando un campo eléctrico externo es aplicado los electrones del material adquieren energía y la pierden mediante la interacción con la red por medio de vibraciones, sí la tasa de pérdida de energía es menor que la tasa de ganancia de energía los electrones pueden adquirir energía suficiente para provocar el rompimiento dieléctrico.

1.6.1. Defectos en películas dieléctricas

Uno de los mayores problemas en la elaboración de películas amorfas de materiales dieléctricos es la existencia de un gran número de imperfecciones estructurales, en especial para las películas realizadas por la técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition). Las imperfecciones más comunes son: pinholes, micro rupturas, pequeños puntos e impurezas embebidas.

Pinholes son definidos como discontinuidades en la película en forma de pequeños hoyos cuyo diámetro no excede una micra, usualmente generadas debido al incorrecto depósito de las películas, por impurezas arrastradas en los gases utilizados, a la mala limpieza de los sustratos, a la absorción propia del sustrato, etc., este tipo de defectos afecta negativamente el funcionamiento de la película dieléctrica, ya que crean corto circuito entre las partes conductoras de una estructura o dispositivo.

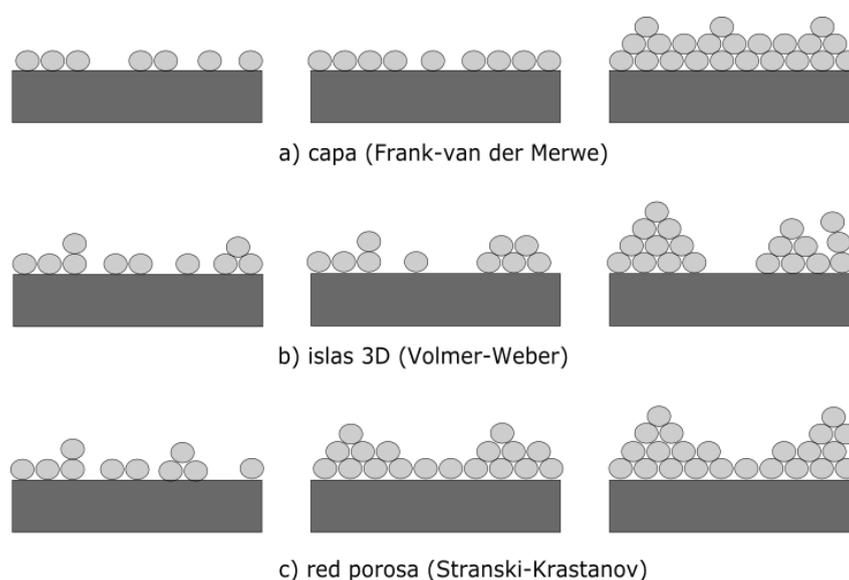


FIGURA 1.11: Procesos de crecimiento de películas delgadas.

Una manera de abordar la existencia de los defectos en las películas delgadas es mediante el estudio del crecimiento de la misma [33]. Los átomos que son adsorbidos se difunden a través de la superficie del sustrato, después se unen para formar pequeños cúmulos, a este proceso se le conoce como nucleación. Posteriormente estos núcleos crecen para formar islas ya sea por la adherencia de átomos individuales o por la adherencia de nuevos cúmulos. Finalmente, se unen las islas entre sí, este proceso se conoce como coalescencia, a partir del cual, se genera el crecimiento de una película delgada. Si el crecimiento de una determinada muestra se lleva a cabo por la adición de monocapas sucesivas se dice que es

del tipo Frank-van Der Merwe; en cambio, sí el crecimiento se da a partir de la formación de islas tridimensionales se dice que corresponde al tipo Volmer-Weber. Finalmente, sí se tiene un crecimiento Frank-van Der Merwe seguido por un crecimiento Volmer-Weber se tendrá como resultado el crecimiento del tipo Stranski-Krastanov (*figura 1.11*). Se han sugerido algunos criterios para diferenciar entre los procesos mencionados, este, se basa en la energía libre. Sí denotamos con G_o , G_s y G_i las energías libres superficiales de la capa, el sustrato y la interfaz capa-sustrato, respectivamente. Los criterios se resumen como sigue:

$$\Delta G = G_o + G_s - G_i \leq 0 \Rightarrow \text{Frank-van Der Merwe}$$

$$\Delta G \geq 0 \Rightarrow \text{Volmer-Webe}$$

La creación de los defectos en las películas dieléctricas pueden ser consideradas como un proceso aleatorio y como resultado de un crecimiento del tipo Volmer-Weber en el que se propicia la creación de huecos o pinholes en la capa dieléctrica, este tipo de defectos repercute en el funcionamiento de una estructura o dispositivo semiconductor afectando la conductividad de las partes aislantes y propiciando corto circuitos. Recientemente, se han propuesto modelos en los que se estudia la densidad de defectos en una determinada muestra, así como su efecto sobre la conductividad eléctrica. En estos modelos, se parte de la división de la película en cuadrantes o celdas en las cuales se encuentran un número arbitrario de defectos; así se estudia su contribución a los procesos de conducción en un material dieléctrico. K. Agarwal *et. al.* [34] asumen que los procesos de conducción dominantes son aquellos debidos a reacciones (recombinación, dispersión, creación de nuevos defectos y trampas) y, procesos de difusión (percolación, saltos de portadores, etc.) los primeros de ellos se llevan a cabo en las celdas individuales, mientras que los últimos ocurren entre celdas adyacentes. La expresión general de este modelo es:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = H(N_i) + F_i(t) + \frac{\partial}{\partial x} \left[D_i \frac{dN_i}{dx} + C_i N_i \right]$$

donde N_i es la densidad de defectos del tipo i , $H(N_i)$ es una función polinómica de reacción la cual considera las interacciones en los defectos de una misma celda, $F_i(t)$ representa las fluctuaciones a distancias muy grandes entre la celda, el tercer termino representa un termino de difusión y los efectos de la no homogeneidad de las muestras,

como el gradiente de cargas eléctricas y la concentración de defectos, mientras que el último término del lado derecho de la ecuación, toma en cuenta los efectos de campos eléctricos externos.

Capítulo 2

Técnicas de crecimiento de películas delgadas

2.1. Películas delgadas

Al disminuir las dimensiones de un material se modifican sus propiedades físicas. Cuando se habla de películas delgadas las dimensiones que se modifican cambian la relación área/volumen por lo que el espesor es el parámetro más importante a considerar cuando se trabaja con este tipo de dispositivos. Una película se denomina delgada, cuando su espesor no excede 1 micra sin embargo este criterio no es universal y carece de una referencia concreta que lo avale.

La importancia de las películas delgadas está presente en la gran cantidad de aplicaciones industriales. Estas abarcan desde recubrimientos protectores en superficies metálicas hasta los dispositivos basados en estructuras multicapas y arreglos semiconductores de estado sólido, las cuales son destinadas a dispositivos microondas, optoelectrónicos, circuitos integrados, etc.

La elaboración de películas delgadas se puede llevar a cabo mediante distintas técnicas de crecimiento. A continuación se dará un breve repaso sobre los distintos tipos de técnicas de depósito y se prestará particular atención a las utilizadas en el desarrollo de este trabajo: el rocío pirolítico ultrasónico y la evaporación térmica al vacío [35].

2.2. Técnicas de crecimiento de películas delgadas

Existen un gran número de técnicas de crecimiento, las cuales se diferencian unas de otras, por los materiales que se pueden manejar y las características que aportan a la película, así como a las propiedades físicas y químicas del material que se quiere depositar. Generalmente se divide a las técnicas de crecimiento en grupos que distinguen los procesos involucrados como puramente físicos, puramente químicos o una combinación de los primeros, denominados procesos físicoquímicos (*figura 2.1*).

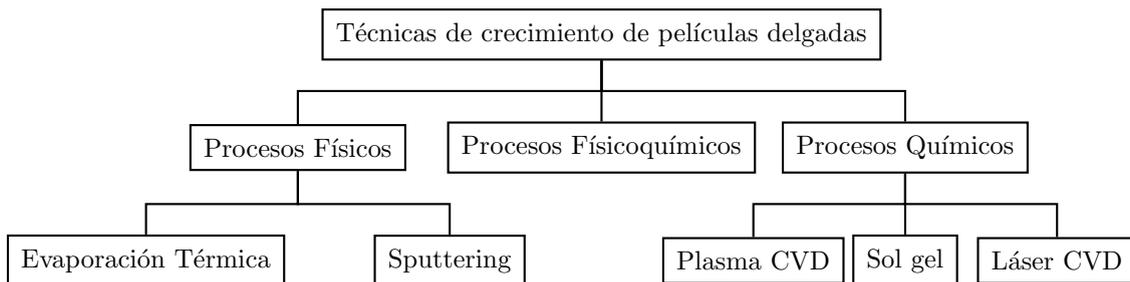


FIGURA 2.1: Técnicas de crecimiento de películas delgadas.

- a) Métodos físicos: aquellos en los que intervienen principios puramente físicos como la interacción entre partículas por medio del intercambio de momento lineal, como es el caso del sputtering, evaporación térmica al vacío o epitaxia de haces moleculares (MBE, Molecular Beam Epitaxy).
- b) Métodos químicos: involucran procesos de formación basados en principios químicos, como la técnica de sol-gel, electrodeposición, etc.
- c) Métodos físicoquímicos: en este tipo de técnicas se combinan procesos tanto químicos como físicos, como es el caso de los procesos térmicos de formación (oxidación, nitruración, polimerización) o del sputtering reactivo en el cual la atmósfera que se maneja dentro de la cámara juega un papel importante en el depósito de determinados materiales.

2.2.1. Rocío pirolítico ultrasónico

La técnica de rocío pirolítico corresponde al grupo de métodos químicos (Chemical Vapour Deposition, CVD) por sus siglas en inglés, se basa en la creación, transporte y depósito

de gotas diminutas provenientes de la solución que contiene los precursores químicos a partir de los cuales deseamos formar una película delgada.

Dicha técnica es considerada de bajo costo, principalmente porque no requiere vacío ni accesorios adicionales que elevan los costos. El sistema consiste de una cámara de acrílico que contiene adentro los componentes necesarios para la producción, transporte y depósito de los compuestos químicos provenientes del rocío para la formación de la película delgada.

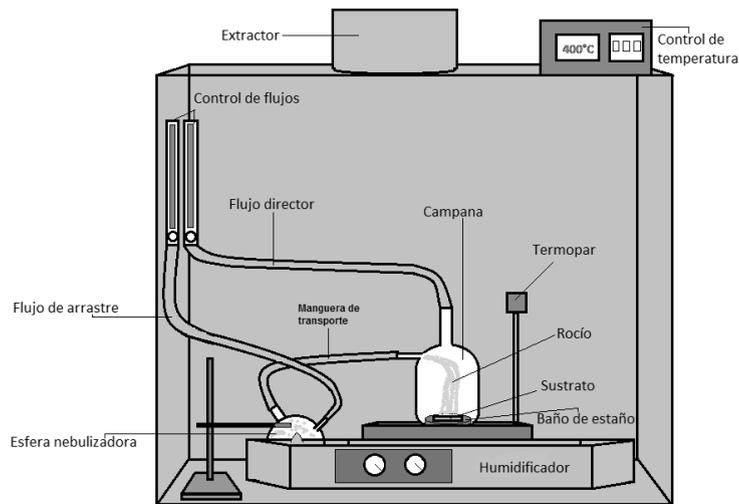


FIGURA 2.2: Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico. En el se muestran a detalle los componentes requeridos para su funcionamiento.

2.2.1.1. Atomización de la solución precursora

El rocío se obtiene gracias a la exposición de la solución, contenida dentro de una esfera de vidrio, a vibraciones mecánicas de alta frecuencia en un rango que va de 100 kHz a 10 MHz, estas vibraciones son creadas por un humidificador comercial produciendo un geiser en la interfaz entre la superficie líquida de la solución y el aire dentro de la esfera nebulizadora (*figura 2.2*), este es acompañado con la formación de pequeñas gotas que forman el rocío. El diámetro promedio D de las gotas que se desprenden de la superficie del líquido está relacionado a la longitud de onda capilar λ_c correspondiente a la solución, la cual está dada por la siguiente ecuación:

$$D = \alpha \lambda_c \quad (2.1)$$

donde α es una constante.

Más aún podemos expresar, basándonos en la ecuación de Kelvin, la longitud de onda capilar de la siguiente forma:

$$\lambda_c = (8\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3}$$

Así, podemos expresar el diámetro de gota en términos de σ la tensión superficial del líquido, ρ su densidad y f la frecuencia de excitación ultrasónica.

$$D = \alpha(8\pi\sigma/\rho f^2)^{1/3} \quad (2.2)$$

El diámetro de las gotas obtenidas no depende unicamente de la frecuencia de excitación, tampoco lo es la cantidad de vapor generado ya que se ha observado que dicha cantidad es proporcional a la razón:

$$r = P_s/\sigma\eta$$

donde P_s representa la presión de vapor del líquido, mientras que σ es la tensión superficial y η es la viscosidad dinámica.

2.2.1.2. Transporte del rocío

El rocío es transportado a la campana de pirólisis mediante un gas de soporte denominado gas de arrastre, el cual hace fluir las gotas del rocío desde la esfera nebulizadora, a través de una manguera de teflón de alta temperatura, a la campana de pirólisis donde se encuentra el sustrato. Un gas de soporte adicional permite dirigir el vapor que ingresa a la campana para aumentar la eficacia del sistema. Estos flujos pueden ser: aire comprimido, nitrógeno o algún gas inerte lo que permite obtener distintas características en los depósitos finales.

2.2.1.3. Pirólisis

Se denomina pirólisis al proceso en el cual una sustancia se descompone térmicamente en presencia de un ambiente oxidante. Al ingresar el vapor que contiene los precursores

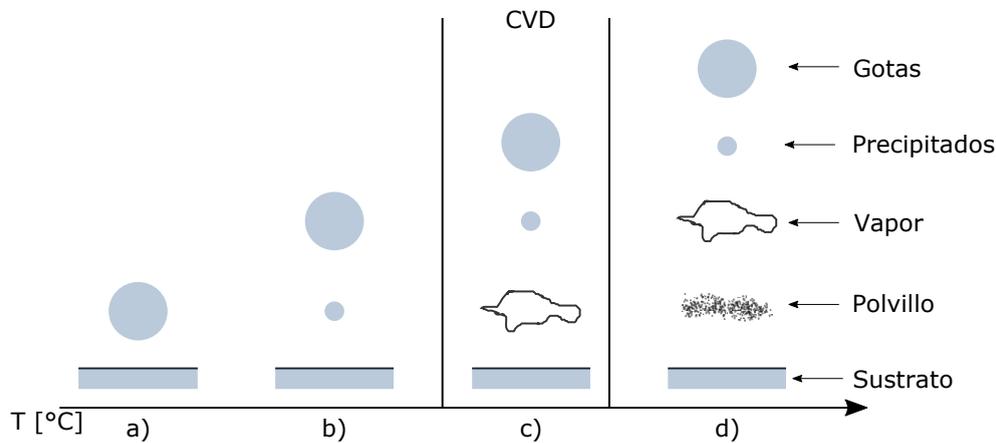


FIGURA 2.3: En el proceso de depósito por técnicas CVD basadas en pirólisis existen etapas no deseadas en las que las reacciones químicas no se llevan a cabo correctamente o modifican perjudicialmente las características del depósito.

químicos, a la campana de pirólisis, se evaporan los disolventes paulatinamente antes de llegar al sustrato, promoviendo la reacción química que descompone los precursores utilizados.

Las etapas de depósito por vapores químicos (CVD) (*figura 2.3*) son las siguientes:

- A temperatura muy baja las gotas no se evaporan y llegan aún en forma líquida al sustrato.
- A una temperatura un poco mayor, las gotas se evaporan y crean precipitados puramente de los precursores químicos ya que la temperatura no es suficiente para el proceso de pirólisis y los precipitados caen al sustrato.
- Elevando más la temperatura se encuentra una temperatura ideal, en ella los precipitados formados de la evaporación se descomponen formando vapor de los componentes químicos que reaccionan con la temperatura del sustrato y forman la película delgada.
- Cuando la temperatura es muy alta los compuestos químicos reaccionan antes de llegar al sustrato y llegan en forma de polvo que es fácilmente removido del sustrato.

2.3. Técnica de evaporación térmica al vacío

Esta técnica está dentro del grupo de métodos de evaporación físicos PVD (Physical Vapor Deposition). Consiste en la evaporación de un metal en estado sólido (blanco), esto, se

logra dentro de una cámara de vacío cuya presión total se mantiene menor a 1×10^{-6} Torr (1.3×10^{-4} Pa); así, las partículas vaporizadas del blanco se mueven eyectadas en dirección al sustrato, para condensarse en su superficie y formar la película delgada (figura 2.4).

La forma más común de calentar el blanco es por medio del efecto Joule. En un crisol o filamento de tungsteno se coloca el material a evaporar y se hace pasar una corriente eléctrica elevada, aumentando su temperatura y consiguiendo evaporar el material. Podemos distinguir tres pasos en el crecimiento de películas delgadas por este tipo de método:

1. Generación de las especies a depositar: este involucra la transición de la fase condensada a la fase de vapor o la reacción entre componentes dentro de la cámara, algunos de los cuales pueden ser ingresados como gases o vapor.
2. Transporte de las especies desde la fuente hasta el sustrato.
3. Crecimiento de la película sobre el sustrato.

Existen variantes a esta técnica en la que dentro de la cámara de vacío se agregan gases que han de reaccionar con el material despedido de la evaporación térmica, así el resultado en el depósito es distinto y se agregan nuevas propiedades al material obtenido. Esta variante permite reclasificar a la evaporación térmica reactiva, junto con el sputtering reactivo, dentro de las técnicas de depósito físico-químicas [36].

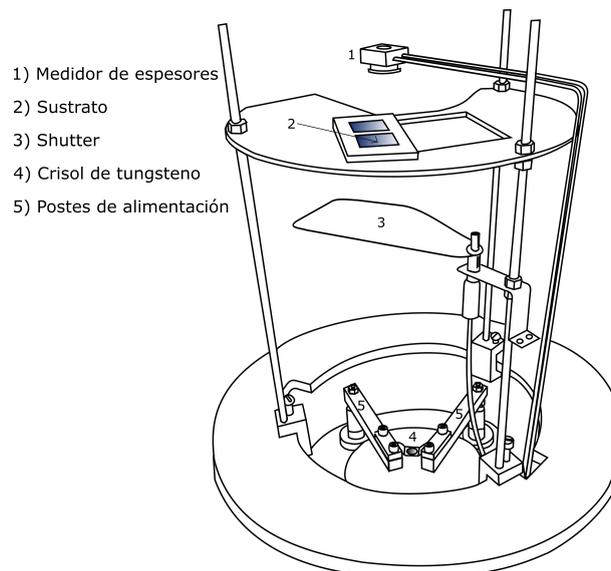


FIGURA 2.4: Campana de vacío utilizada en la técnica de evaporación térmica. Imagen cortesía de Juárez García [37]

Capítulo 3

Técnicas de caracterización de películas delgadas

Existe un gran número de técnicas de caracterización de películas delgadas las cuales permiten estudiar las características físicas de una muestra determinada, entre todas ellas se resume las que se han utilizado durante el desarrollo de este trabajo.

3.1. Perfilometría.

Ésta técnica permite determinar el espesor de una película delgada; para esta investigación, se utilizó un perfilómetro *Dektak IIA*; su funcionamiento se basa en una punta con un piezoeléctrico que recorre la muestra a analizar y mide los cambios de altura con respecto a una zona del sustrato, la cual se deja sin depósito de manera predeterminada (*figura 3.1*), se genera un perfil del espesor de la película y se obtiene la rugosidad de la muestra.

El *Dektak IIA* permite modificar ciertos parámetros para adecuar su funcionamiento a los requerimientos del usuario y a las distintas características de la muestra, entre ellos destacan: el tiempo de escaneo, que puede ser modificado en un rango de 4 a 65 segundos, la longitud de escaneo de 50 μm a 30 mm y una fuerza de seguimiento del estilete desde 10 a 50 mg; el *Dektak IIA* cuenta con una resolución vertical de 5 \AA y está equipado con un estilete (estándar) cuyo radio es de 12.5 μm .

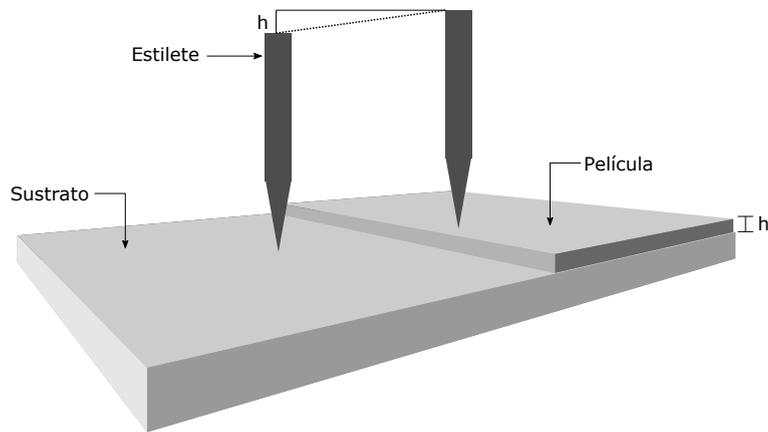


FIGURA 3.1: Esquema de la técnica de perfilometría de contacto en el podemos observar: El estilete (1), el sustrato (2) y el deposito de la película delgada (3).

Existen algunas consideraciones adicionales para el estilete. El máximo escalón que puede medir un estilete sin ser dañado depende del radio del mismo, para un radio menor, la presión sobre la muestra es mayor y el tamaño del escalón que puede ser medido es menor; para el estilete estándar de $12.5\mu\text{m}$ el tamaño de escalón máximo que puede ser medido es de 36600\AA .

3.2. Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis es una técnica no destructiva que se basa en fenómenos ópticos para obtener una medición precisa de las propiedades ópticas de la muestra, además a partir de estas mediciones es posible conocer el espesor de una película delgada.

Las mediciones fueron realizadas con un espectrómetro UV-Vis *Perkin-Elmer*, el cual esta conformado por un arreglo óptico tal como se muestra en la figura 3.2.

Para la operación en el rango visible, el espejo $M1$ refleja la radiación de la lámpara de halógeno hacia el espejo fuente $M2$. Al mismo tiempo $M1$ bloquea la radiación de la lámpara de deuterio.

Para la operación en el rango ultravioleta, el espejo $M1$ gira para permitir que la radiación de la lámpara de deuterio llegue al espejo fuente $M2$.

El cambio de fuente se realiza automáticamente durante el giro del monocromador.

La radiación de la lámpara es reflejada al espejo fuente $M2$ a través de un filtro óptico al arreglo del filtro giratorio móvil.

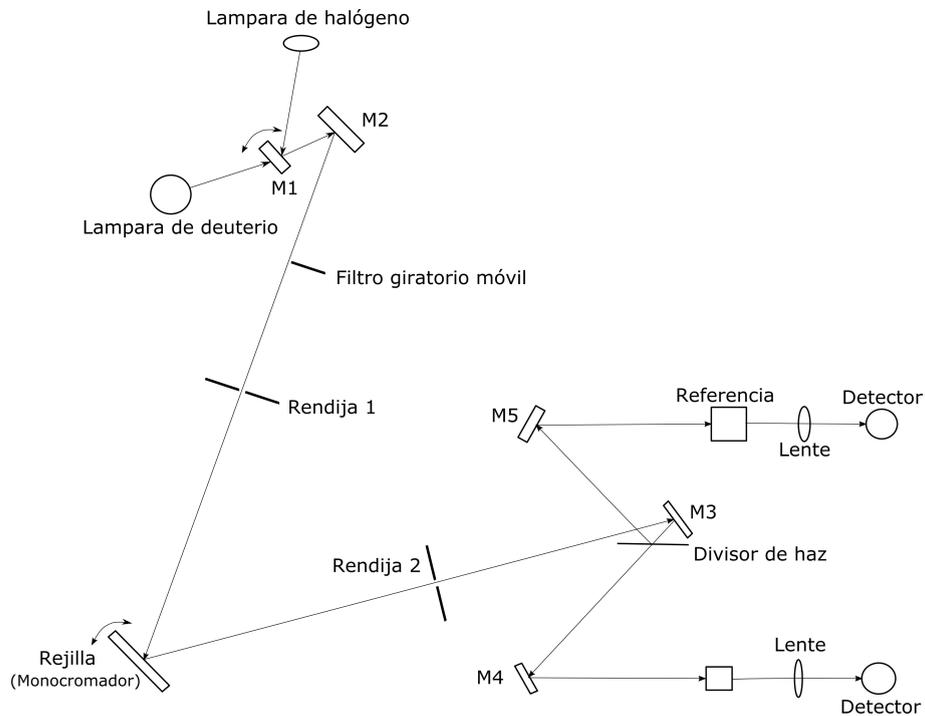


FIGURA 3.2: Arreglo óptico del espectrómetro UV-Vis Perkin-Elmer modelo Lambda 35.

Un motor a pasos maneja el filtro móvil para estar en sincronización con el monocromador.

Dependiendo de la longitud de onda producida, el filtro apropiado es localizado en el camino del rayo para filtrar previamente la radiación antes de que llegue al monocromador.

El cambio de filtro es automático durante el giro del monocromador.

Desde el filtro óptico la radiación pasa a través de la entrada de la rendija (rendija 1).

La radiación es dispersada en la rendija y produce un espectro. La posición rotacional de la rendija selecciona efectivamente un segmento del espectro, reflejando este segmento a través de la rendija de salida (2) al espejo $M3$.

La rendija de salida restringe el segmento del espectro a un rayo casi monocromático.

Desde el espejo $M3$ la radiación es reflejada a un divisor de haz 50/50 usando uno de referencia y otro de medición.

El rayo pasa a un lente convexo en dirección a un fotodetector en cada caso.

La propiedades experimentales medidas en esta técnica son la reflectancia o la transmitancia, ya sea como función del ángulo de incidencia, manteniendo fija la longitud de

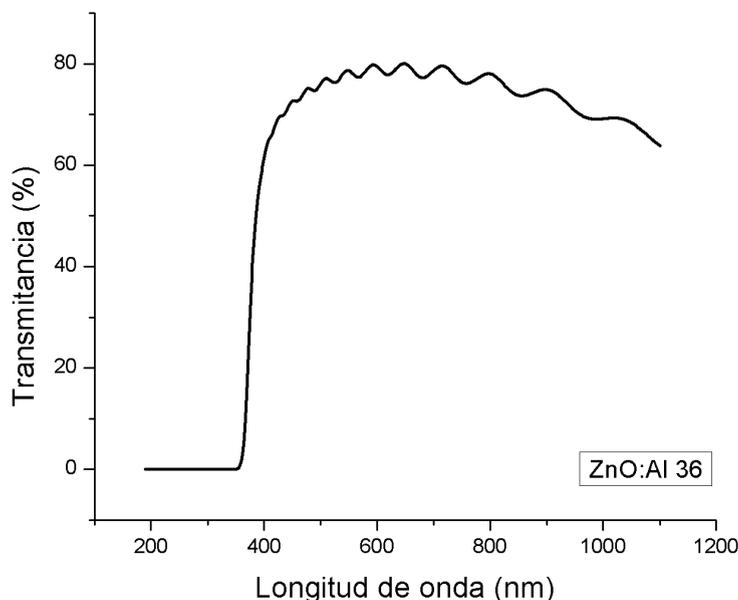


FIGURA 3.3: Espectro de transmittancia UV-Vis para una muestra de ZnO:Al mediante el cual obtenemos el espesor de $1.8\mu m$.

onda *VAMFO* (Variable Angle Monochromatic Fringe Observation) o manteniendo fijo el ángulo de incidencia variando la longitud de onda *CARIS* (Constant Angle Reflection Interference Spectroscopy). Si lo que se mide es la cantidad de luz transmitida, esta técnica recibe el nombre de *CATIS* (Constant Angle Transmission Interference Spectroscopy). Con las mediciones realizadas y el uso de la ecuación 3.1 se obtiene el espesor [38].

$$t = \frac{M_{ab}\lambda_a\lambda_b}{2(\lambda_a - \lambda_b)(n_1^2 - \sin^2\theta_0)^{1/2}} \quad (3.1)$$

M_{ab} es un factor que indica la separación entre máximos o mínimos, toma el valor $M_{ab} = 1$ cuando se consideran máximos o mínimos adyacentes y $M_{ab} = 1/2$ cuando se considera un máximo y un mínimo consecutivo λ_a y λ_b , son las longitudes de onda a las cuales se encuentran los máximos o mínimos de interferencia ver figura 3.3. n es el índice de refracción de la muestra y θ_0 es el ángulo de incidencia de la luz; cuando el ángulo de incidencia es cero y los máximos o mínimos son consecutivos la ecuación 3.1 se reduce a:

$$t = \frac{\lambda_a\lambda_b}{2n_1(\lambda_a - \lambda_b)}$$

3.3. Efecto Hall, Método de van der Pauw

El efecto Hall fue descubierto en el año 1879 por Edwin Hall. Esencialmente, puede ser descrito por la interacción que existe entre una corriente que pasa a través de una muestra sumergida dentro de un campo magnético perpendicular a la dirección de dicha corriente, bajo esta situación, se induce una diferencia de potencial creada a partir de la separación de las cargas eléctricas debido a la fuerza magnética y a la fuerza eléctrica producida.

La medición del efecto Hall permite conocer distintos parámetros importantes de un material como: la movilidad y concentración de portadores de carga, el coeficiente de hall R_H , resistividad y el tipo de conductividad (N o P) todas derivadas de la medición del voltaje Hall.

3.3.1. Medición de la movilidad de portadores

Para medir la movilidad de las cargas es indispensable medir el voltaje Hall V_H , haciendo interactuar un campo magnético B , de manera perpendicular a la muestra y a una corriente eléctrica I que pase a través de ella. Es necesario además tener una medición precisa del espesor t de la muestra y la resistividad ρ , la cual puede ser medida por la técnica de las cuatro puntas o el método de Van der Pauw (figura 3.4) estas dos técnicas son muy parecidas entre si, la diferencia radica en el posicionamiento de las cuatro puntas de medición y la aplicación del campo magnético transversal. En nuestras mediciones hemos utilizado un equipo marca *Ecopia HMS-3300*.

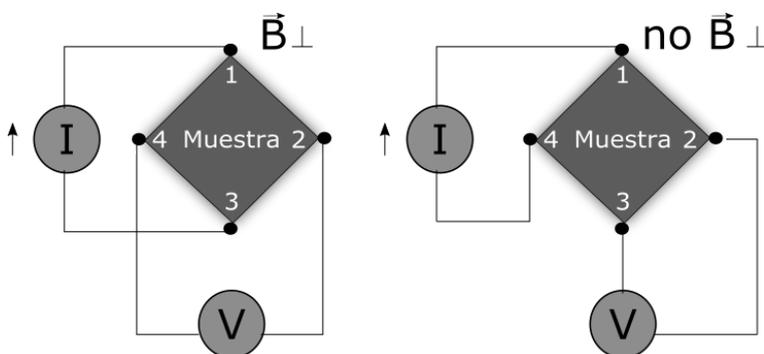


FIGURA 3.4: Medición de voltaje Hall (izquierda) se observa la aplicación de un campo magnético transversal a la muestra y que la medición se realiza colocando de forma opuesta las puntas. Técnica de Van der Pauw (derecha) en ella no es necesaria la aplicación de campo magnético y las puntas se coloca de forma adyacente.

Para medir la resistividad por el método Van der Pauw es necesario cumplir las siguientes condiciones:

- Los contactos están en el perímetro de la muestra.

- b) Los contactos son suficientemente pequeños.
- c) La muestra debe ser homogénea en espesor.
- d) La superficie de la muestra es simplemente conexa (sin huecos aislados).

Bajo la suposición de que las condiciones anteriores se cumplen, Van der Pauw generaliza la medición de efecto Hall para cualquier muestra independientemente de su forma; así con los parámetros medidos la movilidad de los portadores de carga resulta ser:

$$\mu H = \frac{V_H t}{BI\rho} \quad (3.2)$$

El equipo utilizado consta de una cámara que contiene los componentes de la medición Hall, este es controlado desde una computadora por medio de un software (*figura 3.5*), en el que se presentan los valores de cada medición y los parámetros de las propiedades eléctricas de la muestra.

HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM

INPUT VALUE

DATE: 11-17-2016 USER NAME: JC

SAMPLE NAME: ZnOAl38 COM PORT: COM3 TEMP: 300

I = 1.00 mA DELAY = 0.100 [S]

D = 1.296 [um] B = 0.540 [T]

Measurement Number = 1000 [Times]

MEASUREMENT DATA

AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
-4.573	-12.063	7.454	7.446	7.471
4.546	12.094	-7.479	-7.476	-7.497

CD [mV]	DA [mV]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
-4.570	-12.065	7.459	7.468	7.456
4.553	12.090	-7.471	-7.485	-7.469

RESULT

Bulk concentration = -2.819E+20 [/ cm ³]	Sheet Concentration = -3.654E+16 [/ cm ²]
Mobility = 4.896E+0 [cm ² / Vs]	Conductivity = 2.212E+2 [1/Ω cm]
Resistivity = 4.522E-3 [Ω cm]	Average Hall Coefficient = -2.214E-2 [cm ³ / C]
A-C Cross Hall Coefficient = -2.727E-2 [cm ³ / C]	B-D Cross Hall Coefficient = -1.701E-2 [cm ³ / C]
Magneto-Resistance = 9.225E-3 [Ω]	Ratio of Vertical / Horizontal = 3.776E-1

OPERATING DESCRIPTION PROGRESS [%]

The calculation is completed.

[GoTo I/V CURVE](#)

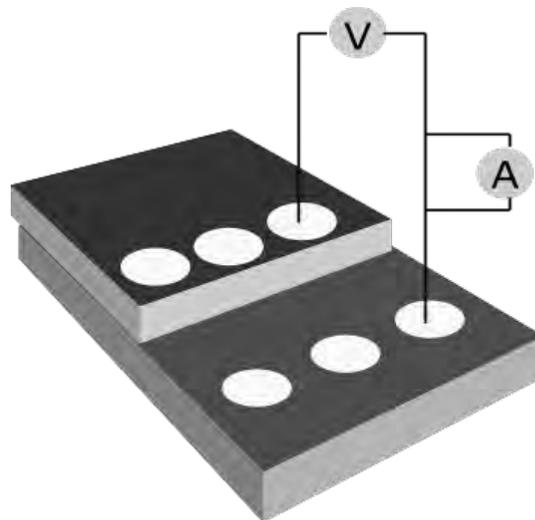
COM.TEST MEASURE STOP CLEAR CALCUL LOAD SAVE PRINT CLOSE HELP

FIGURA 3.5: Interfaz del software de medición de efecto Hall

3.4. Medición I-V (curvas de voltaje corriente)

El funcionamiento de la estructura *MOS* está ligado a las propiedades de la capa de óxido, éste depende de la capacidad que tiene el óxido a soportar campos eléctricos muy grades sin sufrir ruptura dieléctrica. Al sufrir rompimiento dieléctrico el óxido pierde sus propiedades aislantes y se convierte en conductor. la medición I-V permite, entre otras cosas, conocer el campo eléctrico máximo al cual el óxido dejará de ser aislante. La técnica se basa en medir la variación de la corriente eléctrica que pasa a través del óxido cuando sobre éste se aplica una diferencia de potencial. El arreglo experimental básico consta de una fuente de voltaje programable marca *Keithley 230* y un picoamperímetro con auto-rango marca *Keithley* conectados de acuerdo al diagrama de la figura 3.6.

FIGURA 3.6: Diagrama de técnica I-V. Se observa una fuente de voltaje conectada en paralelo a la muestra entre dos puntos, además, se coloca un picoamperímetro para medir la corriente que pasa a través de la película dieléctrica.



Bajo este arreglo, la fuente de voltaje variable es manipulada mediante una PC en una interfaz que permite modificar distintos parámetros en la medición, tales como:

- El voltaje inicial: El voltaje con el que se iniciará la medición, este puede estar en cualquier valor dentro del rango de operación de la fuente.
- Tamaño de paso del voltaje: Define el incremento de voltaje en pasos de un número determinado de volts, este permanecerá fijo durante la medición.
- Sentido de la medición: Con este parámetro se define sí se requiere medir en incremento o decremento de voltaje.
- Tiempo: Modifica el tiempo en que la muestra será sometida a un voltaje determinado.

Capítulo 4

Desarrollo experimental

4.1. Preparación y limpieza de sustratos

Los sustratos utilizados se obtuvieron de portaobjetos para microscopio marca *Madesa*, los cuales fueron cortados en trozos de 2.5 cm × 2.5 cm aproximadamente. Para su limpieza, los sustratos son sumergidos en un baño ultrasónico *Cole-Parmer* en un vaso de precipitados con tricloroetileno para eliminar las grasas adheridas al sustrato y con acetona para eliminar los rastros de partículas que no se logran desprender fácilmente, se dejan por cinco minutos en cada caso y se alternan con un enjuague de metanol por el mismo tiempo, para su almacenamiento se dejan en metanol en un recipiente cubierto hasta su uso.

Para utilizar los sustratos, se secan con nitrógeno comprimido para evaporar el metanol y eliminar cualquier residuo que aún se encuentre en la superficie. Adicionalmente, si se desea realizar una medición de perfilometría a la muestra, se coloca un vidrio pequeño de cubreobjetos, este se adhiere al portaobjetos con pintura de plata a una zona en la que no deseamos tener depósito.

4.2. Depósito de películas de ZnO:Al

Los precursores químicos utilizados fueron acetato de zinc dihidratado $Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$ con peso molecular de 259.51 g/mol y acetilacetonato de aluminio $Al(C_5H_7O_2)_3$, como agente dopante, con peso molecular de 324.31 g/mol, ambos de la marca *Sigma Aldrich*.

Para calcular la cantidad de los precursores químicos se utilizan las siguientes fórmulas:

- $g_{Zn} = (\text{Peso molar g/mol})(\text{Molaridad mol/L})(\text{Litros de solución})$
- $g_{Al} = (\text{Peso molar g/mol})(\text{Molaridad mol/L})(\text{Litros de solución})(\% \text{ de dopaje})$

La solución se realizó al 0.15 % molar dopado al 3 % de aluminio agregando en las siguientes proporciones los solventes utilizados:

1. 87.6 partes de metanol anhidro.
2. 10.3 partes de agua desionizada.
3. 2.1 partes de ácido acético.

El crecimiento de las películas de *ZnO:Al* fueron realizadas utilizando nitrógeno como gas de soporte.

4.3. Depósito de películas de Al_2O_3

Para la elaboración de las películas de Al_2O_3 se utilizó como precursor químico acetilacetonato de aluminio $Al(C_5H_7O_2)_3$. La solución se preparó al 0.05 % molar. En principio se utilizaron 3 partes de agua por una de metanol, agregando adicionalmente ácido acético.

Para 100 ml de solución se utilizaron:

- 75 ml de agua.
- 25 ml de metanol anhidro.
- .5 ml de ácido acético.

La diferencia en el proceso de depósito de las películas de Al_2O_3 con respecto de las películas de *ZnO : Al* es la temperatura mantenida en el controlador, en el caso del óxido de aluminio se mantuvo a $400^\circ C$ mientras que en el caso de el *ZnO : Al* fue de $355^\circ C$,

además los gases auxiliares tanto de arrastre como director fueron de aire atmosférico y la cámara de nebulización fue distinta.

4.4. Depósito de los contactos metálicos de aluminio

Una vez depositada la película de $ZnO : Al$ y sobre ella la capa de Al_2O_3 , se procede a depositar sobre esta última los contactos metálicos por la técnica de evaporación térmica al vacío, para ello se utilizó alambre de aluminio *Aldrich* con una pureza 99.999%. Se enrolla en un crisol de tungsteno dentro de la cámara de vacío de la evaporadora y se hace pasar a través de él una corriente eléctrica elevada que calienta el material por efecto Joule permitiendo su evaporación. Sobre las muestras se coloca una mascarilla con un patrón que definirá el número y forma de los contactos metálicos.

En la figura 4.1) se muestran los componentes del sistema de evaporación térmica al vacío. El control del espesor de la muestra es automatizado por un medidor de cuarzo y una interfaz conectada a una PC, en ella, es posible notar la variación de la tasa de depósito del material. Esta tasa es controlada por el incremento o decremento de la corriente que se hace pasar por el crisol de tungsteno. En nuestro caso, la tasa de depósito se mantuvo en $10\text{\AA}/\text{s}$, ya que se ha determinado con anterioridad la tasa de evaporación que presenta mayor eficiencia en el depósito de películas delgadas de aluminio [39].

4.5. Desarrollo de la estructura MOS

Una vez que se ha obtenido las condiciones necesarias para la película de óxido de aluminio y el contacto conductor transparente $ZnO : Al$ es necesario medir las propiedades eléctricas de la película dieléctrica por lo que es necesario realizar una estructura *MOS* mediante los pasos siguientes:

1. Depositar la capa de $ZnO : Al$ sobre un sustrato de vidrio.
2. Depositar sobre la capa semiconductor la capa de óxido de aluminio Al_2O_3 .
3. Evaporar los contactos metálicos sobre ambas capas siguiendo un patrón determinado.

- 1 Cámara de evaporación
- 2 Válvula mecánica-cámara
- 3 Válvula mecánica-difusora
- 4 Válvula difusora-cámara
- 5 Válvula de venteo
- 6 Bomba difusora de aceite
- 7 Bomba mecánica de aceite
- 8 Barómetro de alto vacío
- 9 Barómetro de vacío burdo
- 10 Dewar
- 11 Trampa de nitrógeno
- 12 Fuente de corriente

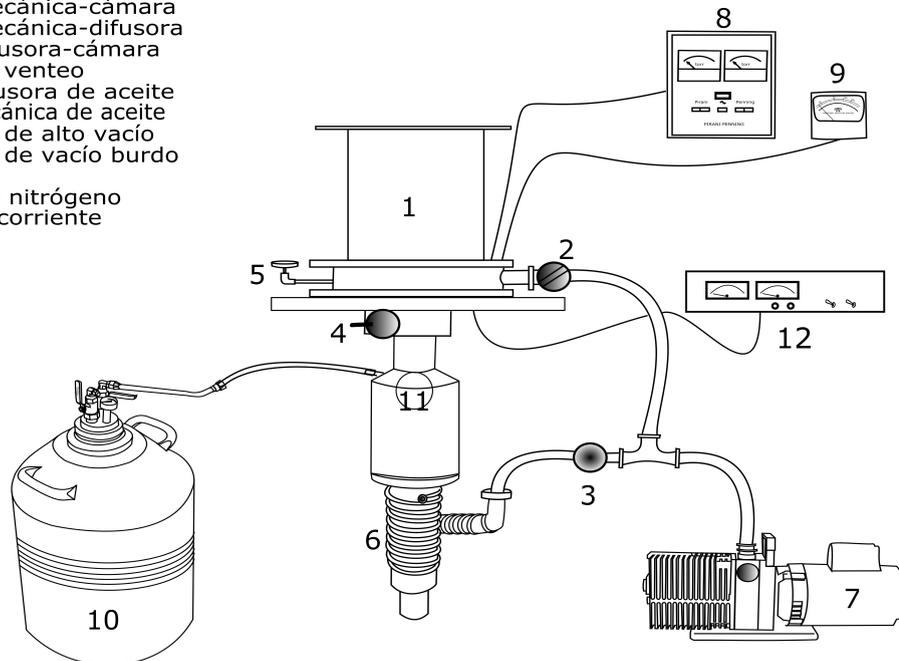


FIGURA 4.1: Sistema de evaporación usado para depositar los electrodos de aluminio en las estructuras MOS. Imagen cortesía de Juárez García [37]

Cabe señalar que el depósito de las capas anteriores a los contactos metálicos fueron escalonadas para evitar que la película dieléctrica creciera cubriendo totalmente la capa anterior de $ZnO:Al$.

Capítulo 5

Resultados y conclusiones

5.1. Películas de $ZnO : Al$

Se crecieron películas de $ZnO:Al$ para reproducir las condiciones y propiedades de películas delgadas elaboradas con anterioridad en el equipo de trabajo del laboratorio LC201 de películas delgadas del IIM, UNAM y reportadas por: Juárez García [37] y Rivera et al. [14]. Se utilizaron como precursores químicos: acetilacetato de aluminio como fuente de aluminio y acetato de zinc dihidratado como fuente de zinc. Los depósitos se realizaron variando el tiempo desde 5 a 21 minutos en incrementos de 2 minutos por paso, con una temperatura en el sustrato de 390 a 400°C que se mantuvo fija durante cada depósito. Como gas de soporte se utilizó nitrógeno comprimido a: 3L/min y 1.98L/min para el flujo de arrastre y director respectivamente. Se realizaron aproximadamente 50 depósitos y se obtuvo, bajo condiciones específicas, una figura de mérito que permite encontrar las condiciones óptimas de depósito en las que las muestras tendrán las mejores propiedades.

5.1.1. Caracterización de la película de $ZnO : Al$

En el desarrollo de las películas de $ZnO:Al$ como TCO características como la resistividad eléctrica, el espesor y la transmitancia óptica son de vital importancia. En primera instancia la caracterización del espesor de cada muestra de $ZnO:Al$ se realizó por perfilometría de contacto, el cual fue comparado con el espesor obtenido por la técnica de UV-Vis; dicha técnica permite, entre otras cosas, estudiar la transmitancia óptica en el

rango visible del espectro electromagnético $\approx (400 - 800nm)$ y determinar la dependencia que existe con relación al espesor.

Realizando una serie de depósitos se obtuvo la tasa de crecimiento para la solución precursora graficando el espesor de la muestra vs el tiempo de depósito (*figura 5.1*); obteniendo una tasa de crecimiento de $858.6\text{\AA}/min$.

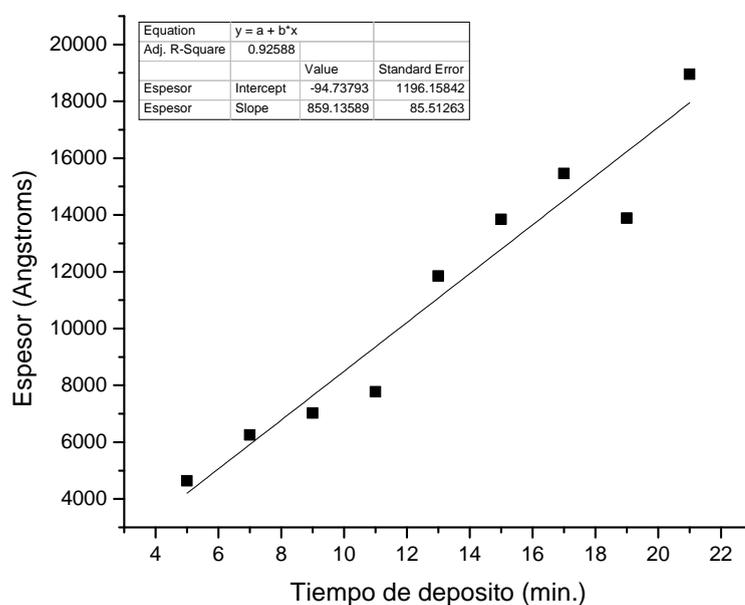


FIGURA 5.1: Espesor de las películas de $ZnO:Al$ en función del tiempo de depósito.

Como es de esperarse, se observa que al incrementar el tiempo de depósito, el espesor de la película también aumenta; en ciertos puntos se puede observar que el espesor disminuye un poco, debido probablemente a factores experimentales como: la posición de la cámara de nebulización que contiene la solución precursora, la cantidad de solución que permanece dentro de ella cuando el tiempo de depósito es muy grande e incluso debido a errores de medición en el espesor, por la no homogeneidad de la muestra.

La caracterización de la resistividad eléctrica se realizó mediante la técnica de Van der Paw. A partir de esto se observa que el valor de la resistencia laminar y la transmitancia, disminuyen con el incremento del espesor de cada muestra (*figura ??*). La resistencia de capa (R_s) disminuye al aumentar el espesor de acuerdo a la relación:

$$R_s = 1/\sigma t$$

donde σ es la conductividad eléctrica y t es el espesor de la muestra.

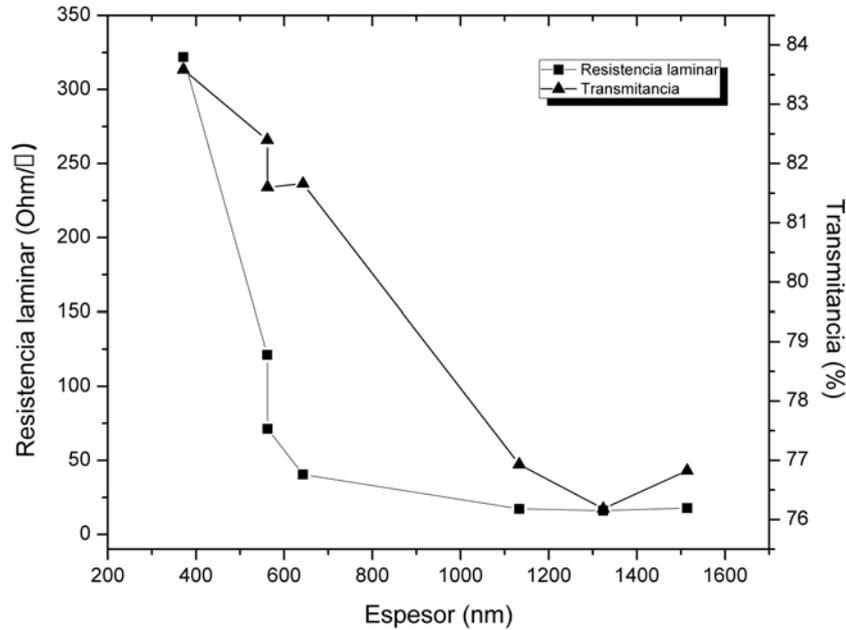


FIGURA 5.2: Transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético (400-800nm) y la resistencia de capa como función del espesor de la muestra.

Una vez que se logró un buen nivel de reproducibilidad en las muestras, se buscó obtener una figura de mérito [40], una relación entre la transmitancia óptica del material T y su resistividad eléctrica de capa R_s . Ésta, definida como:

$$\psi_{TC} = T^{10}/R_s$$

El análisis de la figura de mérito (*figura 5.3*) indica que el punto máximo que alcanza la gráfica corresponde a aquellas películas cuyo espesor permite un balance entre la transmitancia óptica y la resistencia de capa; para las películas de $ZnO:Al$ éste valor de espesor aproximado es de 1100 nm ó de manera equivalente a aquellas cuyo tiempo de depósito es de 13 minutos. Sabiendo el tiempo de depósito correspondiente al máximo de la figura de merito, se reproducen muestras con los mismos parámetros, para después ser caracterizadas eléctricamente. Así, se obtienen películas con una resistividad eléctrica de $1.9 \times 10^{-3} [\Omega \times cm]$ y una transmitancia óptica en el rango visible de 76.9% aproximadamente. En lo subsecuente, consideraremos que las propiedades de la capa de $ZnO:Al$

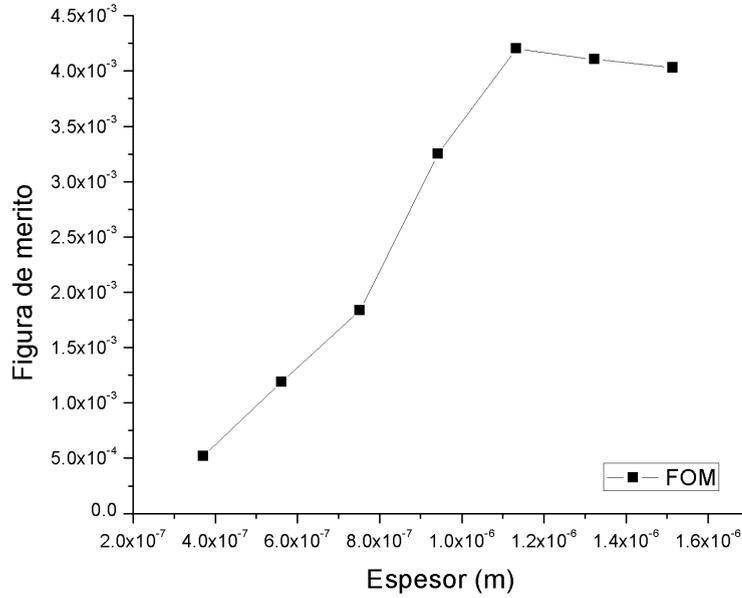


FIGURA 5.3: Figura de mérito para las películas de $ZnO : Al$. El punto máximo que alcanza la gráfica corresponde a la película con las mejores propiedades de alta transmitancia y baja resistencia de capa.

Muestra	t [min]	d [Å ± 10 %]	ρ [Ω × cm]	μ [cm ² /V × s]	Concentración en bulto [/ cm^3]	Transmitancia [%]
ZnO:Al 5	5	4638.13	1.20E-02	2.043	-2.67E+20	83.585
ZnO:Al 7	7	6250.78	6.81E-03	3.582	-2.76E+20	82.398
ZnO:Al 9	9	7521.42	5.36E-03	3.161	-3.91E+20	81.600
ZnO:Al 11	11	7767.60	3.81E-03	4.280	-3.71E+20	81.640
ZnO:Al 13	13	11851.95	1.96E-03	6.440	-5.08E+20	76.930
ZnO:Al 15	15	13839.89	2.12E-03	9.974	-4.31E+20	76.184
ZnO:Al 17	17	15459.67	2.69E-03	3.304	-4.89E+20	76.827
ZnO:Al 19	19	13888.10	3.66E-03	3.900	-5.71E+20	76.670
ZnO:Al 21	21	18947.58	1.78E-03	6.925	-5.08E+20	75.885

TABLA 5.1: Mediciones de efecto Hall utilizadas para obtener la figura de mérito: espesor d , tiempo de depósito t , movilidad μ , etc.

utilizadas en la elaboración de las estructuras MOS son similares a las obtenidas con la figura de mérito.

5.2. Película de Al_2O_3

Se crecieron un total de 80 películas de óxido de aluminio modificando las condiciones de depósito para obtener las mejores propiedades de homogeneidad en espesor y rugosidad.

Se varió la concentración de la solución entre 0.03 y 0.05M; usando acetilacetato de aluminio como fuente de aluminio y agregando: metanol anhidro, agua desionizada y ácido acético como disolventes.

Se realizó un barrido en un intervalo de temperaturas alrededor de 400° C, una temperatura cercana a la utilizada con los depósitos de ZnO : Al, para tratar de mantener la estabilidad de la película dieléctrica sobre el contacto conductor transparente durante el desarrollo de las estructuras tipo MOS.

Se modificó la cantidad de ácido acético entre 1 y 0.5ml mientras que los flujos de arrastre y director se modificaron entre 1.73L/min a 3.5L/min y 0.84ml/min a 0.53ml/min, respectivamente.

Se modificó la proporción de los disolventes variando de 75ml de agua desionizada y 25ml de metanol para utilizar finalmente 50ml por cada disolvente; con ello, se obtienen las mejores propiedades en las películas dieléctricas, entre ellas, la homogeneidad.

5.2.1. Caracterización de la película de Al₂O₃

La caracterización de la película dieléctrica se realiza de manera similar a la caracterización de la película de ZnO:Al. El espesor se obtuvo por perfilometría de contacto y se comparó con el obtenido por la técnica de UV-Vis; esto resulta en datos que no concuerdan (tabla 5.2) debido a que las muestras de óxido de aluminio son muy delgadas y no existen suficientes picos de interferencia (figura 5.3), esto impide utilizar la ecuación de Goodman para la obtención del espesor por dicha técnica 3.1.

Muestra	Temperatura control [°C]	Temperatura sustrato [°C]	Flujo arrastre [L/min]	Flujo director ml/min
Al2O3-01	445	441	1.73	0.84
Al2O3-02	445	468	1.73	0.84
Al2O3-03	445	468	1.73	0.84
Al2O3-04	445	456	1.73	0.84

TABLA 5.2: Parámetros de depósito de para la serie 01 – 04. Esta serie de películas fue depositada usando acetilacetato de aluminio al 0.05 %M (1.62155g) añadiendo 75ml de agua y 25ml de metanol anhidro agregando 0.5ml de ácido acético obteniendo un ph 3.5 aproximadamente usando 15ml por depósito.

La modificación de la proporción de los solventes y la concentración molar dio como resultado películas de mayor calidad con características reproducibles tanto en espesor como homogeneidad (figura 5.5). La disminución de la concentración molar repercute en

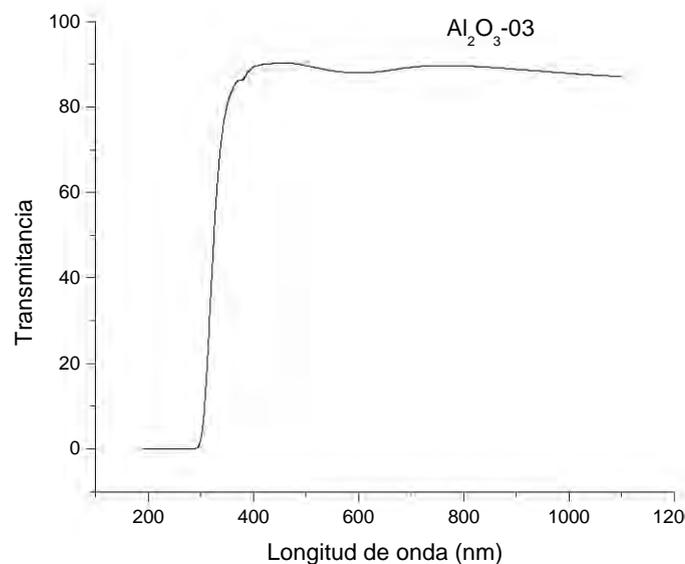


FIGURA 5.4: Espectro de transmitancia de una película de óxido de aluminio, en ella no se observan suficientes picos de interferencia.

Muestra	Tiempo [min]	perfilometría [$\text{Å} \pm 10\%$]	espesor Uv-vis [Å]
Al2O3-01	15	4543.33	2602.1
Al2O3-02	15	4527	10210
Al2O3-03	12.5	3547.66	2563.5
Al2O3-04	10	2351	10851

TABLA 5.3: Parámetros complementarios de la serie 01 – 04. Se observa que el espesor comparado entre perfilometría y UV-Vis no concuerdan.

la velocidad de crecimiento de la capa de óxido al disminuir la fuente de aluminio; por otro lado, la cantidad de ácido acético en la solución precursora promueve el rompimiento de radicales $O-H$ dando como resultado la formación de H_2O que a su vez promueve la formación de óxidos. Así, disminuir la cantidad de ácido acético y cambiar la molaridad, modifica la tasa de crecimiento de la capa aislante.

El estudio de la homogeneidad y reproducibilidad de las películas de óxido de aluminio dio como resultado que la concentración molar de la solución precursora con un valor de $0.03\%M$ y la utilización de disolventes a igual proporción ($50ml$) agregando $0.5ml$ de ácido acético tienen como resultado las mejores propiedades.

Una vez que se obtienen los parámetros óptimos para la solución precursora se realiza una serie de depósitos variando el tiempo; se grafica espesor vs el tiempo de depósito y se

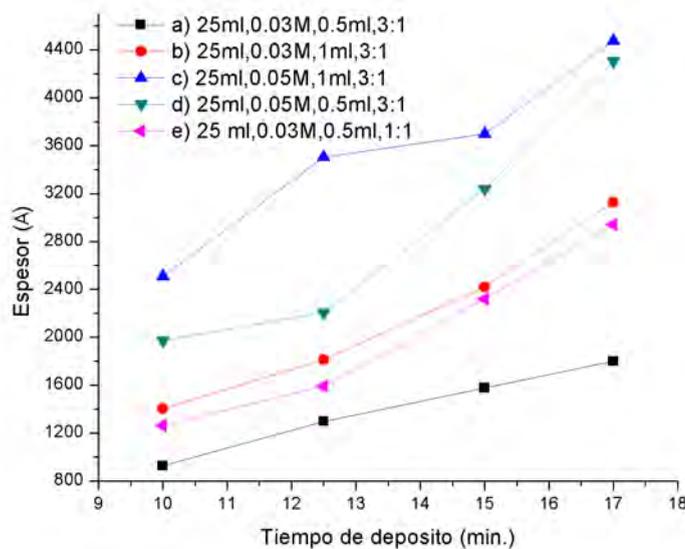


FIGURA 5.5: Respuesta a la variación de los parámetros de la solución.

obtiene la tasa de crecimiento para las películas de Al_2O_3 de $409.8 \text{ \AA}/\text{min}$ (figura. 5.6) .

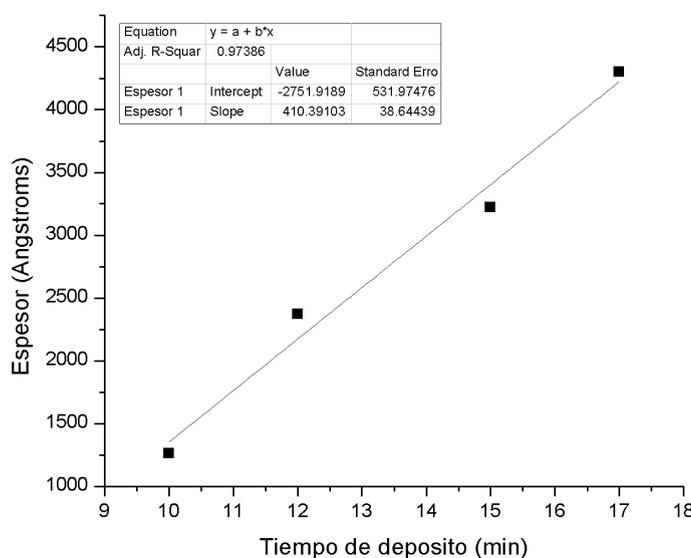


FIGURA 5.6: Gráfica del espesor como función del tiempo de depósito para las películas de Al_2O_3

Adicionalmente, para completar la caracterización de la película dieléctrica se realizaron microfotografías por microscopia electrónica de barrido (SEM) a distintas condiciones, estas arrojan una película de óxido de aluminio con apariencia granular, tanto para las

películas depositadas sobre vidrio como para aquellas que fueron depositadas sobre $ZnO : Al$ (figura. 5.7).

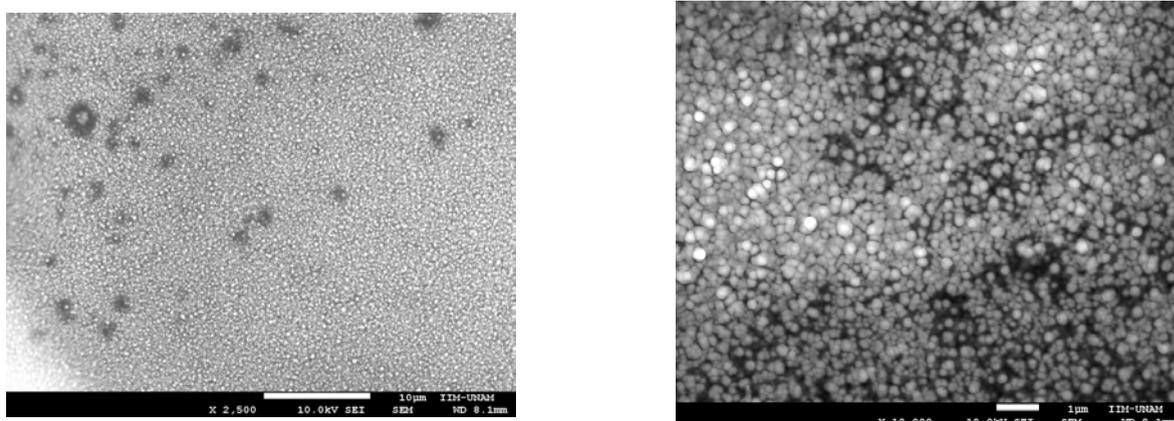


FIGURA 5.7: Imagen (SEM) de una película de Al_2O_3 a la izquierda se observan zonas en las que el depósito de la película es menos uniforme a la derecha y más detallado una imagen en la que es posible notar zonas muy oscuras en las que no hay depósito.

Es posible notar, gracias a las microfotografías, los defectos en las películas dieléctricas (pinholes) zonas en las que no existe depósito, estas promueven el mal funcionamiento de la estructura MOS debido a cortocircuitos y la difusión de material de las capas subyacentes.

5.2.2. Caracterización MOS

Para caracterizar las propiedades eléctricas de la capa aislante se realizan estructuras tipo MOS utilizando las películas de $ZnO : Al$ crecidas a partir de las condiciones obtenidas de la figura de merito; en adelante se consideró, que el espesor y las características de dicha capa se mantienen en valores promedio iguales a aquellos caracterizados con anterioridad.

Se realizaron 12 estructuras MOS , en 10 de las cuales, se depositaron contactos metálicos de aluminio de un diámetro aproximado de $1mm$ mientras que a otras dos se modificó el tamaño de contacto entre $2mm$ y $0.5mm$ de diámetro.

La caracterización eléctrica de cada muestra se realizó mediante curvas $I - V$ (corriente vs voltaje). En cada muestra se tienen varios contactos metálicos de aluminio (figura 5.9) dispuestos de manera escalonada: algunos únicamente sobre $ZnO:Al$ llamados contactos inferiores (C_i) y otros sobre ambas capas ó contactos superiores (C_s). La técnica I-V consiste en aplicar un voltaje usando un par de contactos C_i y C_s para después aumentarlo gradualmente en pasos de $0.1V \times S$ midiendo la cantidad de corriente eléctrica que circula

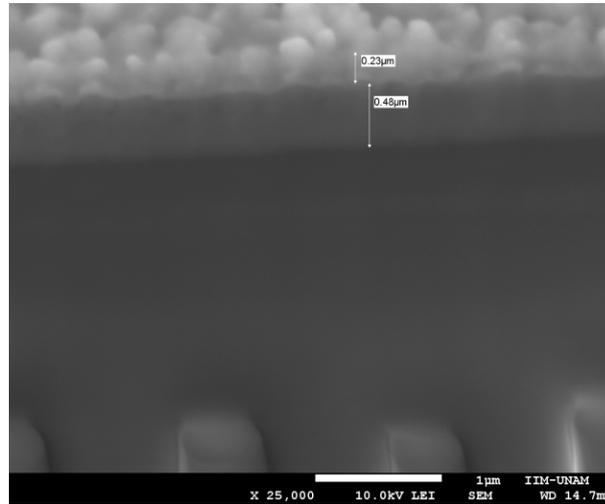


FIGURA 5.8: Microfotografía *SEM* de una capa de Al_2O_3 depositada sobre $ZnO : Al$ utilizado como contacto conductor transparente.

Muestra	Al_2O_3 [$\text{Å} \pm 10\%$]	Al [$\text{Å} \pm 10\%$]	Diametro [mm]
MOS1	1053.2	1450	1
MOS2	987	1450	1
MOS3	1586.5	1450	1
MOS4	941.6	1450	2
MOS5	898.3	1450	1
MOS6	1682.38	1450	0.5
MOS7	853.8	1450	1
MOS8	1051.9	1450	1
MOS9	2657.16	1450	1
MOS10	989.2	1450	1
MOS11	1151.9	1450	1
MOS12	2406.16	1450	1

TABLA 5.4: Parámetros de las estructuras MOS que se realizaron, se indica: el espesor de cada capa Al_2O_3 y Al además del diámetro del contacto metálico. El espesor de la capa de $ZnO:Al$ se considera como fija según los parámetros de la figura de mérito $\approx 1100nm$

a través del óxido de aluminio; con ello, se obtiene una curva característica I-V y se busca a partir de esta medición el voltaje, o de manera equivalente, el campo eléctrico de rompimiento dieléctrico de cada muestra.

Sí se considera a la estructura *MOS* como un capacitor de placas paralelas, en las que las placas son los contactos metálicos; es posible transformar las curvas I-V en curvas J-E, es decir, densidad de corriente vs campo eléctrico aplicado, considerando como el área de las placas paralelas, el área de los contactos metálicos de *Al*. Bajo esta suposición es evidente que entre más delgada sea la muestra, el campo eléctrico que soporta es mayor.

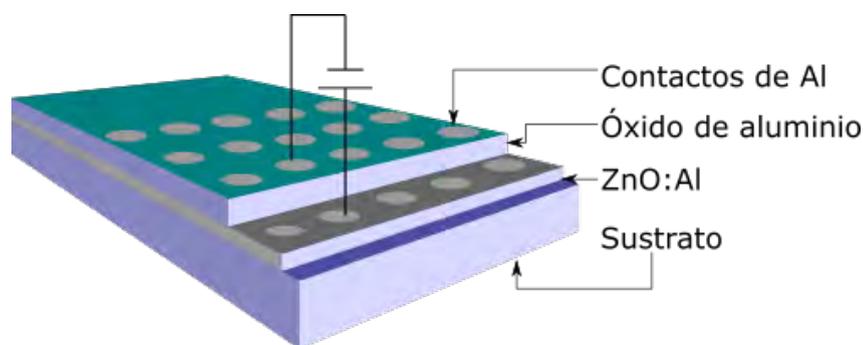


FIGURA 5.9: Estructura *MOS* con la película de óxido de aluminio como capa aislante. Las mediciones eléctricas se realizan en pares de contactos de aluminio uno sobre la capa de *ZnO : Al* (C_i) y uno sobre la capa de Al_2O_3 (C_s).

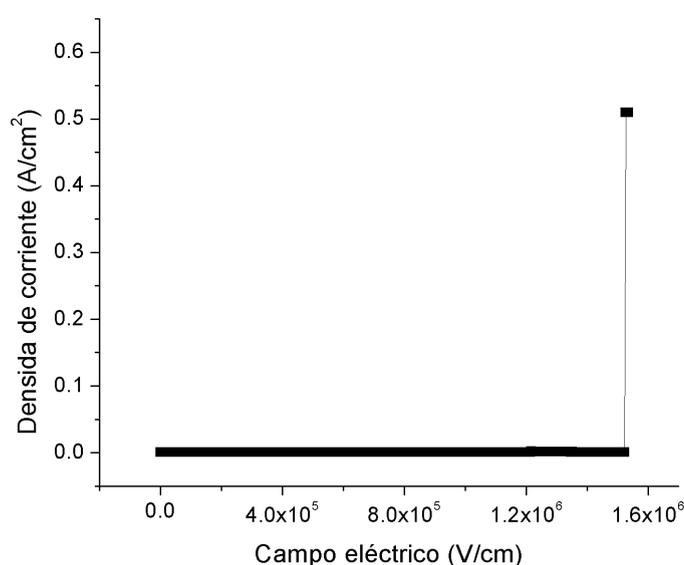


FIGURA 5.10: Se observa el campo dieléctrico de ruptura de una muestra de Al_2O_3 con un valor de 1.58 MV/cm esto es visto como un incremento abrupto en la densidad de corriente que pasa a través del dieléctrico.

Según la teoría del rompimiento dieléctrico, la relación del voltaje de ruptura y el espesor de la muestra debe mantener una tendencia lineal de forma que un apartamiento de la linealidad corresponde a fenómenos extrínsecos de la fabricación de cada muestra como: imperfecciones en el material, impurezas o contaminantes externos, etc.

Para cada curva J-E característica de cada muestra, se observan distintos comportamientos. En el caso de las muestras con espesores muy bajos las mediciones realizadas a bajas temperaturas han mostrado que los procesos de conducción dominantes son aquellos relacionados con el tunelamiento cuántico mientras que en mediciones con temperaturas elevadas el efecto de la emisión termoiónica se hace presente. Cuando el campo eléctrico

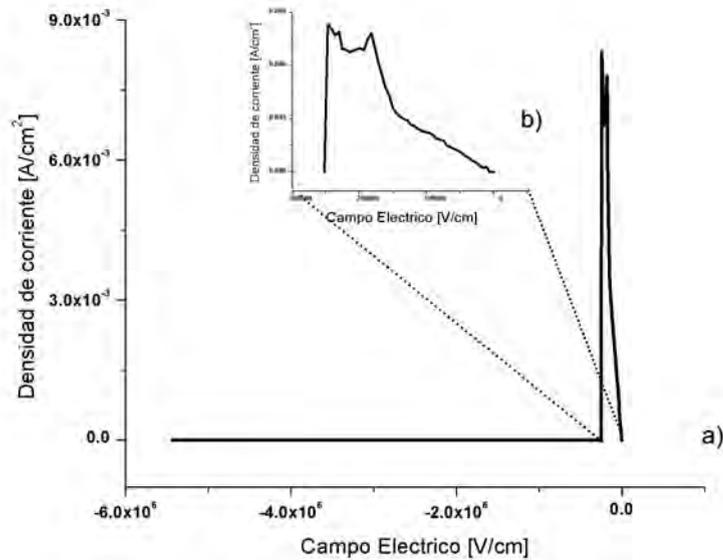


FIGURA 5.11: Se aplica un voltaje negativo a la muestra MOS2. En ella se observa una inyección de corriente desde 0 hasta -2.5kV/cm y una disminución de la corriente desde -2.5kV/cm hasta los -5.5MV/cm .

aplicado es elevado fenómenos como la conducción iónica y el efecto *Poole Frenkel* se hacen presentes.

En la medición de las películas de óxido de aluminio se observa en la corriente, saltos correspondientes a las trampas eléctricas en el material, de estas trampas podemos identificar dos tipos: las trampas con carga positiva y las trampas con carga neutra, solo las primeras interactúan con el campo eléctrico externo disminuyendo la barrera de potencial y permitiendo el salto de cargas entre trampas -*efecto Poole-Frenkel*-. La corriente incrementa cuando las trampas van siendo llenadas, cuando están ocupadas estas crean un campo eléctrico opuesto al campo eléctrico externo y disminuyen el flujo de electrones y con ello la corriente eléctrica a través del material aislante.

Durante la caracterización de la película dieléctrica se invirtió la polaridad del campo eléctrico aplicado sobre los contactos de la estructura *MOS* observando prácticamente el mismo comportamiento, es decir, el rompimiento dieléctrico no presenta una dependencia notable con respecto de la polaridad del voltaje aplicado, corroborando que los procesos de conducción dominantes son aquellos relacionados al las propiedades del material en bulto y no a los procesos limitados a la superficie electrodo-aislante.

En la tabla 5.5 se muestran los datos de espesor y rompimiento dieléctrico para cada

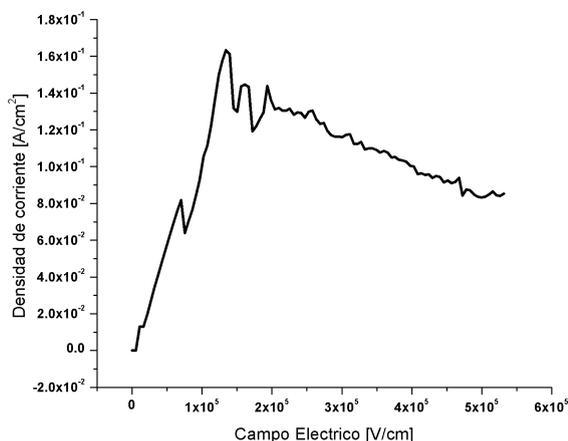


FIGURA 5.12: Se aplica un voltaje a la muestra MOS2. En ella se observa una inyección de corriente desde 0 hasta $2 \times 10^5 V/cm$ y una disminución de la corriente desde $2 \times 10^5 V/cm$ hasta los $5.5 \times 10^5 V/cm$.

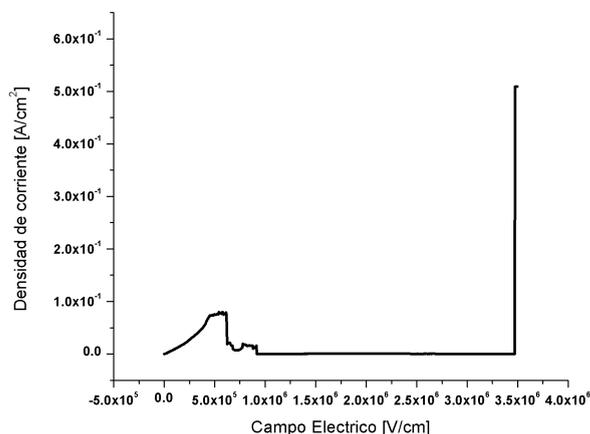


FIGURA 5.13: Se aplica un voltaje positivo a la muestra MOS2. En ella se observa una inyección de corriente desde 0 hasta $5.5 \times 10^5 V/cm$ y una disminución de la corriente desde $5.5 \times 10^5 V/cm$ hasta los $3.5 \times 10^6 V/cm$.

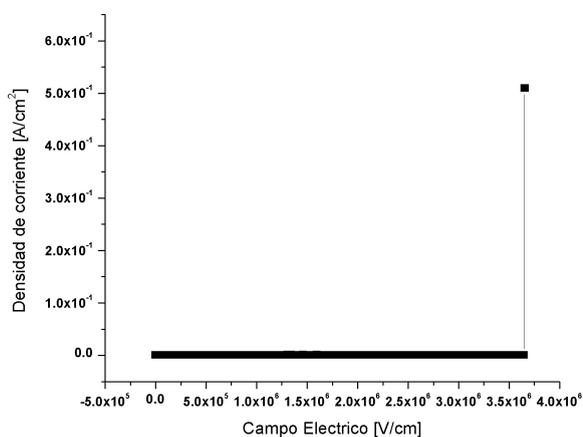


FIGURA 5.14: Se aplica un voltaje positivo a la muestra MOS2. En ella se observa el rompimiento dieléctrico hasta un campo de $3.8 \times 10^6 V/cm$

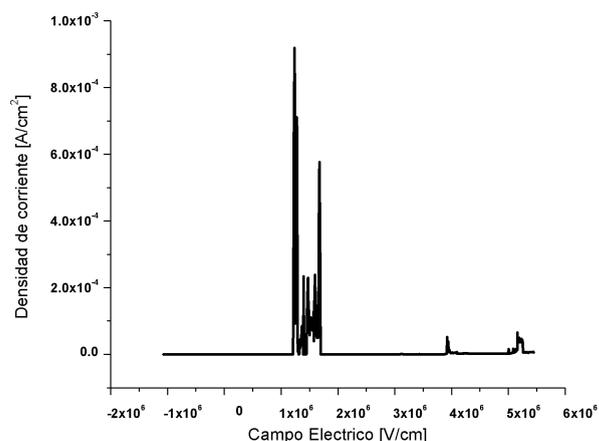


FIGURA 5.15: Se aplica un voltaje desde -20v a 100v a la muestra MOS2. En ella se observa una inyección de corriente desde $1.2 \times 10^6 V/cm$ hasta $1.7 \times 10^6 V/cm$ y una disminución de la corriente hasta $5.5 \times 10^6 V/cm$ en esta medición no se obtuvo rompimiento dieléctrico

muestra, para las muestras MOS3 Y MOS9 no se presenta rompimiento dieléctrico al menos hasta 101 V, el voltaje máximo permitido por la fuente.

En la (figura 5.16 Izq.), se presenta el voltaje de rompimiento dieléctrico como función del espesor de la muestra, es evidente la tendencia a aumentar el voltaje de rompimiento

Muestra	Espesor [$\text{Å} \pm 10\%$]	Rompimiento [V]	tiempo de deposito [min.]
MOS1	1642.3	80	6
MOS2	1861.75	65	9
MOS3	3000	No rompe	11
MOS4	1968	28.5	9
MOS5	696.3	39	6
MOS6	1368	76,54.8	11
MOS7	1156	85	7
MOS8	2231	99	10
MOS9	2252	No rompe	13
MOS10	1969.8	79	7
MOS11	2390.8	35	10
MOS12	2964.75	25	13

TABLA 5.5: Datos de el espesor, el voltaje de rompimiento y el tiempo de depósito de las estructuras MOS.

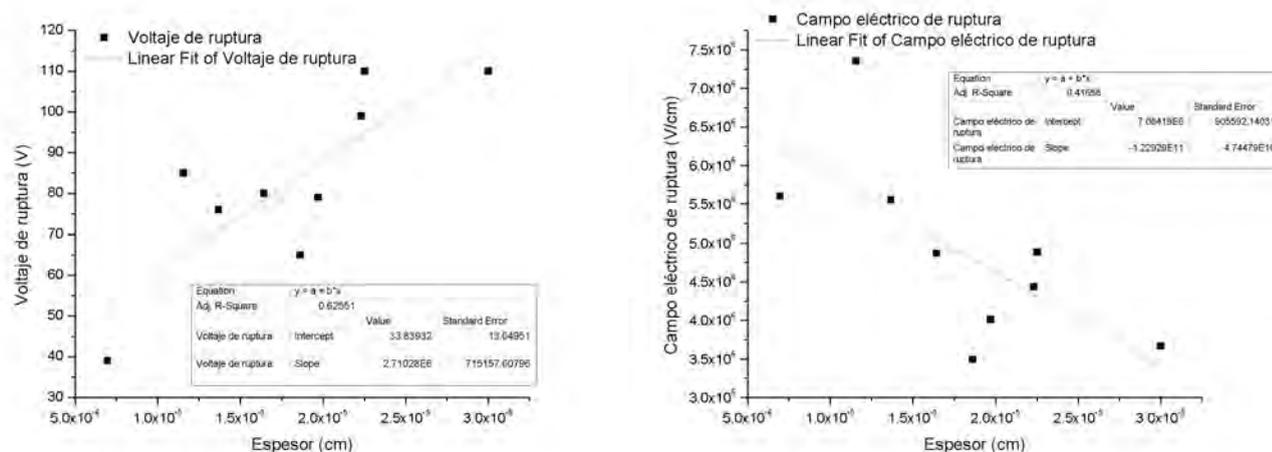


FIGURA 5.16: A la izquierda el voltaje de rompimiento dieléctrico vs espesor. A la derecha el campo eléctrico de rompimiento vs espesor.

con el incremento en el espesor, además en la (figura 5.16 Der.), se observa, como es de esperarse, que para las muestras con menor espesor el campo eléctrico de ruptura es mayor.

5.3. Conclusiones

Se lograron reproducir las películas de $ZnO : Al$ con excelentes propiedades eléctricas y ópticas con resistividad del orden de $10^{-3} [\Omega cm]$, concentración en bulto del orden de

10^{20} [cm^3] y una transmitancia óptica por arriba de 80 % en el rango visible del espectro electromagnético; adicionalmente se obtuvo una figura de mérito para esta capa dando como resultado los parámetros de depósito que resultan en las mejores características tanto de resistividad eléctrica como de transmitancia óptica, esto resulta en películas cuyo espesor promedio oscila en $1.1\mu m$ bajo las condiciones de trabajo.

Se elaboraron exitosamente películas dieléctricas de óxido de aluminio en fase amorfa con excelentes propiedades eléctricas. Se lograron obtener muestras con campos eléctricos de rompimiento elevados del orden de $5.5Mv$ con una transmitancia óptica por arriba de 85 %. La variación de distintos parámetros de la solución precursora, como la molaridad de la solución, la cantidad de ácido acético agregado y la proporción entre los disolventes utilizados resultó en una mejoría tanto en la homogeneidad como en la reproducibilidad de las muestras. Cabe destacar que las propiedades eléctricas obtenidas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, son equiparables con las características de muestras crecidas por técnicas más elaboradas como: rf-sputtering, evaporación térmica, etc.

Se lograron cumplir satisfactoriamente los objetivos planteados en el inicio de éste trabajo de investigación en formato de tesis.

Bibliografía

- [1] D.W.G. Ong. *Modern MOS technology: processes, devices, and design*. Electronic components and devices. McGraw-Hill, 1984. ISBN 9780070477094. URL <https://books.google.com.mx/books?id=qExTAAAAMAAJ>.
- [2] E.B. Ramírez, M. Bizarro, and J.C. Alonso. Synthesis and characterization of thin film electroluminescent devices all-prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 548:255 – 258, 2013. ISSN 0040-6090. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.003>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609013016040>.
- [3] Ben Streetman Sanjay Banerjee. *Solid State Electronic Devices*. Prentice-Hall series in solid state physical electronics. Prentice Hall, November 8, 1999. ISBN 0-13-025538-6.
- [4] Y. Tsvividis and C. McAndrew. *Operation and Modeling of the MOS Transistor*. Oxford Series in Electrical an. Oxford University Press, 2011. ISBN 9780195170153. URL <https://books.google.com.mx/books?id=oYmYPwAACAAJ>.
- [5] Joel I. Gersten and Frederick W. Smith. *The Physics and Chemistry of Materials*. John Wiley & Sons Inc, 2001.
- [6] Lorenzo Antonio López Hernández. *Estudio de la sensibilidad de sensores resistivos de hidrógeno en función de su espesor*. UNAM, 2017. Tesis de licenciatura.
- [7] F.A. Garcés, N. Budini, J.A. Schmidt, and R.D. Arce. Highly doped zno films deposited by spray-pyrolysis. design parameters for optoelectronic applications. *Thin Solid Films*, 605:149 – 156, 2016. ISSN 0040-6090. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.09.053>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609015009311>. ZnO and Related Transparent Conductive Oxides.

- [8] Tadatsugu Minami. New n-type transparent conducting oxides. *Mrs Bulletin*, 25(08):38–44, 2000.
- [9] Z. Ben Achour, T. Ktari, B. Ouertani, O. Touayar, B. Bessais, and J. Ben Brahim. Effect of doping level and spray time on zinc oxide thin films produced by spray pyrolysis for transparent electrodes applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, 134(2):447 – 451, 2007.
- [10] Youssef Ammaih, Abderrazak Lfakir, Bouchaib Hartiti, Abderraouf Ridah, Philippe Thevenin, and Meryane Siadat. Structural, optical and electrical properties of zno:al thin films for optoelectronic applications. *Optical and Quantum Electronics*, 46(1): 229–234, 2014. ISSN 1572-817X. doi: 10.1007/s11082-013-9757-2. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11082-013-9757-2>.
- [11] T. Prasada Rao and M.C. Santhoshkumar. Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured zno thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, 255(8):4579 – 4584, 2009. ISSN 0169-4332. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.079>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433208024409>.
- [12] Bin-Zhong Dong, Guo-Jia Fang, Jian-Feng Wang, Wen-Jie Guan, and Xing-Zhong Zhao. Effect of thickness on structural, electrical, and optical properties of zno: Al films deposited by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 101(3):033713, 2007. doi: 10.1063/1.2437572. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2437572>.
- [13] Ebru Şenadım Tüzemen, Sitki Eker, Hamide Kavak, and Ramazan Esen. Dependence of film thickness on the structural and optical properties of zno thin films. *Applied Surface Science*, 255(12):6195 – 6200, 2009. ISSN 0169-4332. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.078>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433209001068>.
- [14] M.J. Rivera, E.B. Ramírez, B. Juárez, J. González, J.M. García-León, L. Escobar-Alarcón, and J.C. Alonso. Low temperature-pyrosol-deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films for transparent conducting contacts. *Thin Solid Films*, 605:108 – 115, 2016. ISSN 0040-6090. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.053>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609015011736>. ZnO and Related Transparent Conductive Oxides.

- [15] C Chaneliere, JL Autran, RAB Devine, and B Balland. Tantalum pentoxide (ta 2 o 5) thin films for advanced dielectric applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 22(6):269–322, 1998.
- [16] Ali Tombak, J-P Maria, Francisco Ayguavives, Zhang Jin, Gregory T Stauf, Angus I Kingon, and Amir Mortazawi. Tunable barium strontium titanate thin film capacitors for rf and microwave applications. *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, 12(1):3–5, 2002.
- [17] S Hyun and K Char. Effects of strain on the dielectric properties of tunable dielectric strtio 3 thin films. *Applied Physics Letters*, 79(2):254–256, 2001.
- [18] A.Ortiz, J.C Alonso, and E. Haro Poniatowski. Spray deposition and charaterization of zirconium oxide thin films. *Electronic Materials*, 34(2):150 – 155, 2005.
- [19] L.Castañeda, J.C Alonso, A.Ortiz, E. Andrade, J.M Saniger, and J.G Bañuelos. Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films. *Materials chemistry and physics*, 77:938 – 944, 2002.
- [20] D.I Sirdeshmukh and Subhadra K.G. Sirdeshmukh, L. *Micro and macro propieties of solids*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [21] G.G. Raju. *Dielectrics in Electric Fields, Second Edition*. CRC Press, 2016. ISBN 9781498765213. URL <https://books.google.com.mx/books?id=2htjDAAAQBAJ>.
- [22] J G Simmons. Conduction in thin dielectric films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4(5):613, 1971. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/4/i=5/a=202>.
- [23] M Stuart. Conduction in silicon oxide films. *British Journal of Applied Physics*, 18(11):1637, 1967. URL <http://stacks.iop.org/0508-3443/18/i=11/a=418>.
- [24] Franco Forlani and Nicola Minnaja. Electrical breakdown in thin dielectric films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 6(4):518–526, 1969. doi: 10.1116/1.1315671. URL <http://dx.doi.org/10.1116/1.1315671>.
- [25] E Wiber and A.F Holleman. *Inorganic chemistry*. Elsevier, 2001.
- [26] M. Aguilar-Frutis, M. Garcia, and C. Falcony. Optical and electrical properties of aluminum oxide films deposited by spray pyrolysis. *Applied Physics Letters*, 72(14):1700–1702, 1998. doi: 10.1063/1.121156. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.121156>.

- [27] P. Katiyar, C. Jin, and R.J. Narayan. Electrical properties of amorphous aluminum oxide thin films. *Acta Materialia*, 53(9):2617 – 2622, 2005. ISSN 1359-6454. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2005.02.027>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645405001072>.
- [28] A.Ortiz, J.C Alonso, V. Pankov, A. Huanosta, and E. Andrade. Characterization of amorphous aluminum oxide prepared by the pyrosol process. *Thin solid films*, 368: 74 – 79, 2000.
- [29] A.Ortiz and J.C Alonso. High quality low temperature aluminum oxide films deposited by ultrasonic pyrolysis. *Materials in Electronics*, 13:7 – 11, 2002.
- [30] Jr. William S. Rees. *CVD of non Metals*. VCH Publishers, Inc., New York, NY (USA), 1996.
- [31] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons (WIE), 2nd edition, 1981. ISBN 047109837X,9780471098379. URL <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=32DC015D9DA7D58D8C4D6207F0328268>.
- [32] Adrian Kitai. *Luminescent materials and applications*. Wiley series, 2008. ISBN 9780470058183.
- [33] Hector Riveros Rotgé, Juan Carlos Alonso Huitrón, Manuel Escalantes Sánchez, Gustavo Tolson, and Alfredo Victoria Morales. *Crecimiento de cristales artificiales y minerales*. UNAM, Agosto 1997. Apuntes de Curso.
- [34] T.K. Lin and V.K. Agarwal. Defect model in thin dielectric films. *Thin Solid Films*, 164:195 – 198, 1988. ISSN 0040-6090. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90134-4](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(88)90134-4). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609088901344>.
- [35] Dainius Perednis and Ludwig J. Gauckler. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2):103–111, 2005. ISSN 1573-8663. doi: 10.1007/s10832-005-0870-x. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>.
- [36] W. Kern and J.L. Vossen. *Thin Film Processes II*. Knovel library. Elsevier Science, 2012. ISBN 9780080524214. URL <https://books.google.com.mx/books?id=owMVeipmQaAC>.

- [37] Benito Juárez García. *Preparación y estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de ZnO:Al y películas ultra-delgadas de Al*. UNAM, 2016. Tesis de licenciatura.
- [38] Alvin M. Goodman. Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer. *Appl. Opt.*, 17(17):2779–2787, Sep 1978. doi: 10.1364/AO.17.002779. URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-17-17-2779>.
- [39] N.G. Semaltianos. Thermally evaporated aluminium thin films. *Applied Surface Science*, 183(3):223 – 229, 2001. ISSN 0169-4332. doi: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00565-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00565-7). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433201005657>.
- [40] G. Haacke. New figure of merit for transparent conductors. *Journal of Applied Physics*, 47(9):4086–4089, 1976. doi: 10.1063/1.323240. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.323240>.