



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

*“PROPIEDADES DE AISLAMIENTO ELÉCTRICO DEL ÓXIDO
TERNARIO $ZrAlO$ PREPARADO POR ROCÍO PIROLÍTICO.”*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

P R E S E N T A :

M. en C. MONSERRAT BIZARRO SORDO

Director de Tesis: Dr. Armando Ortiz Rebollo



MEXICO, D.F.

2007



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.

A mis papás

Arturo y Monserrat

A mis hermanas

Lourdes y María Fernanda

Agradecimientos

Quiero agradecer de manera muy especial a mi asesor, el Dr. Armando Ortiz Rebollo, por abrirme las puertas de su laboratorio, por proponerme el tema de la tesis y por enseñarme, guiarme y aconsejarme durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón y al Dr. Guillermo Santana Rodríguez por sus sugerencias y apoyo durante la realización de la investigación.

A los miembros de mi comité tutorial, Dr. Dwight Acosta Najarro y Dr. Alfonso Huanosta Tera, por estar al pendiente de mis avances en el proyecto de investigación durante estos 5 años.

A mis sinodales, Dr. Eduardo Muñoz Picone, Dr. Héctor Murrieta Sánchez, Dr. Armando Ortiz Rebollo, Dr. Aarón Sánchez Juárez, Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, Dr. Augusto García y Dra. Sandra Rodil Posada, que revisaron el manuscrito y contribuyeron con sus comentarios y observaciones al mejoramiento de la tesis.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por brindarme la oportunidad de avanzar en mi trayectoria académica. Al Dr. Ricardo Vera Graciano por las facilidades brindadas, a Lilia y a Griselda Pablo por su inmensa ayuda con los trámites burocráticos.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por todas las facilidades brindadas de espacio y de equipo que hicieron posible la realización de este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme acogido durante tantos años y brindarme una educación de calidad y excelencia.

A CONACYT por la beca doctoral otorgada bajo el número de registro 170538. Agradezco también a la DGEP por la beca complementaria otorgada del semestre 2003-1 al semestre 2007-1.

A los técnicos del instituto que participaron con la operación de equipos para la caracterización y el análisis de muestras: a la I.Q. Leticia Baños López por los estudios de rayos X, al Fís. Lázaro Huerta Arcos por su contribución en el análisis de XPS y RBS, al Fís. Carlos Flores Magaña por los estudios de AFM y a la Lic. Sara Jiménez Cortés por su apoyo en la búsqueda bibliográfica.

Al Dr. José Luis Rodríguez Fernández por las facilidades brindadas para usar el acelerador Van de Graaf y al Fís. Juan Carlos Pineda Santamaría por la operación del equipo.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio, Abdellah Benami, Ismael Garduño Wilches, Marel Monroy Peláez, Octavio Rico Fuentes, Jesús Fandiño Armas, Mario García Sánchez, Félix Santiago Cruz, José Luis G. Por hacer las horas de trabajo más agradables.

A todos mis amigos, en especial a Citlali Sánchez Aké, Edgar Alvarez Zauco, Wendi López Yépez, Raúl Ortega Zempoalteca, Carlos Mendoza Ruiz, Jimmy Santoyo Salazar, Francisco Díaz Camacho, por su gran amistad y porque sé que puedo contar con ellos y ellos conmigo.

A Francisco Manuel Sánchez Arévalo por su amor, su ternura, por alegrarme siempre y porque me anima a seguir adelante.

Agradezco de corazón a mi familia que siempre me ha apoyado para seguir adelante en el camino de la ciencia y que gracias a su cariño, sus palabras de aliento y muchísimo más he llegado hasta aquí.

Contenido

1. Introducción	1
2. Fundamentos	6
2.1 Dieléctricos	6
2.2 Estructuras metal-aislante-semiconductor	10
2.3 Dieléctricos basados en silicio	17
2.4 Aislantes de alta constante dieléctrica	19
2.5 Óxidos de zirconio y de aluminio	23
3. Técnicas experimentales	27
3.1 Técnicas de caracterización	27
3.1.1 Caracterización microestructural	27
3.1.1.1 Perfilometría	27
3.1.1.2 Elipsometría	28
3.1.1.3 Espectroscopía Infrarroja	30
3.1.1.4 Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X	32
3.1.1.5 Difracción de Rayos X	34
3.1.2 Caracterización eléctrica	34
3.2 Técnica de depósito: Rocío pirolítico ultrasónico	37
3.2.1 Descripción de la técnica	37
3.2.2 Preparación de muestras	40
4. Resultados	43
4.1 Obtención de películas de ZrAlO	43
4.1.1 Variación de la composición de la solución	44
4.1.2 Variación de la temperatura del sustrato	48
4.1.3 Variación de la tasa de flujo de gas portador	53
4.1.4 Difracción de rayos X de muestras seleccionadas	56

4.1.5	Propiedades eléctricas en estructuras MOM	57
4.2	Efecto del agua en las propiedades de las películas de ZrAlO	60
4.2.1	Características de las muestras preparadas con agua	60
4.2.2	Discusión sobre el efecto del agua en las reacciones químicas durante el proceso de depósito	68
4.3	Estudio de las interfaces	75
4.4.1	Interfaz Al ₂ O ₃ /Si	76
4.4.2	Interfaz ZrO ₂ /Si	79
4.4.3	Interfaz ZrAlO/Si	82
4.4.4	Análisis de las muestras de ZrAlO por XPS	87
4.4	Propiedades eléctricas del ZrAlO en estructuras MOS y efecto del RTA	93
4.3.1	Recocidos a temperatura fija	93
4.3.2	Variación de la temperatura de recocido	102
4.5	Aplicación de las películas de ZrAlO en dispositivos electroluminiscentes	105
4.5.1	Luminiscencia	105
4.5.2	Dispositivos electroluminiscentes	106
4.5.2.1	Papel del aislante en dispositivos EL	109
4.5.3	Preparación de dispositivos EL	109
4.5.4	Resultados	112
5.	Conclusiones	117
6.	Referencias	120

Resumen

Se depositaron películas delgadas del óxido ternario de zirconio-aluminio ($ZrAlO$), mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Esta es una técnica de bajo costo que permite la obtención de óxidos metálicos de alta calidad. Como precursores se emplearon acetilacetato de zirconio y acetilacetato de aluminio, compuestos no tóxicos que se disuelven fácilmente en metanol o agua. El interés de este trabajo está encaminado a obtener un material amorfo con constante dieléctrica alta (mayor a la del SiO_2 que es de 3.9), que pueda emplearse como dieléctrico alternativo al SiO_2 en la elaboración de dispositivos electrónicos con estructura metal-óxido-semiconductor (MOS).

Se obtuvieron los parámetros óptimos de depósito como son la composición de la solución de partida, la temperatura de sustrato, las tasas de flujo de gas portador y director y el volumen de agua agregada a la solución. Asimismo, se estudió el efecto de cada uno de estos parámetros en las propiedades del material. La caracterización microestructural de las películas se realizó mediante las técnicas de elipsometría, perfilometría, difracción de rayos X, espectroscopia de fotoelectrones por rayos X, espectroscopia infrarroja, entre otras. Mientras que para la caracterización eléctrica se efectuaron mediciones de corriente-voltaje y capacitancia-voltaje.

Los resultados obtenidos indican que las películas de $ZrAlO$ son amorfas hasta una temperatura de depósito de $500\text{ }^{\circ}C$ y se mantienen así incluso después de recocidos térmicos rápidos a $850\text{ }^{\circ}C$. Por otro lado, se estudió cómo se modifican las propiedades de las películas por la adición de volúmenes pequeños de agua a la solución de partida. Los volúmenes de agua estudiados fueron desde 20 hasta $1000\text{ }\mu l$ por cada 30 ml de solución inicial. Se observó que el agua interviene de manera importante en las reacciones de oxidación de los átomos de zirconio y de aluminio durante el depósito y propicia la incorporación de aluminio en las películas a medida que se incrementa el volumen de agua. Además, mejora notablemente las propiedades eléctricas del material ya que se disminuye la densidad de corriente de fuga y aumenta la constante dieléctrica, en comparación con aquellas de composición similar preparadas sin agua.

Las propiedades eléctricas de las películas de ZrAlO incorporadas en estructuras metal-óxido-metal (MOM) y metal-óxido-semiconductor (MOS) alcanzaron valores de hasta 8 MV/cm en el campo de ruptura dieléctrica y de 10^{-8} A/cm² para la densidad de corriente. Estos valores corresponden a las muestras preparadas con agua y que fueron sometidas a tratamientos térmicos rápidos (RTA). Las mediciones de capacitancia-voltaje realizadas en las estructuras MOS indicaron que la densidad de estados de interfaz (Dit) es alta. Para reducir Dit se elaboraron estructuras MOS con una capa intermedia de óxido de aluminio, con lo cual se obtuvo una interfaz de mejor calidad. Estos dispositivos, con estructura Si/Al₂O₃/ZrAlO/Al, permitieron la obtención de las curvas de capacitancia cuasiestática y de alta frecuencia simultáneamente. Se observó que el proceso de RTA en las estructuras MOS reduce la densidad de corriente de fuga al aniquilar la carga atrapada en el dieléctrico. Las mejores propiedades se obtuvieron cuando los recocidos se hicieron a 850 °C durante 60 s.

Por otro lado, se aplicó el ZrAlO como dieléctrico en dispositivos electroluminiscentes con estructura metal-aislante-semiconductor-aislante-metal (MISIM). Sus características como aislante resultaron muy favorables en la respuesta de estos dispositivos ya que el voltaje umbral de emisión fue menor al reportado para otros materiales y se logró incrementar la eficiencia de iluminación.

El valor de la constante dieléctrica del ZrAlO fue de 24 cuando está incorporado en estructuras MOM, mientras que en estructuras MOS el valor estuvo entre 11 y 17, dependiendo de las condiciones de elaboración. Los altos valores obtenidos de la constante dieléctrica representan un avance significativo en la búsqueda de un material alternativo al SiO₂ en dispositivos electrónicos.

Abstract

Zirconium-aluminum ternary oxide thin films were produced using the spray pyrolysis technique. This is a low cost technique which allows the production of high quality metal oxides. Zirconium and aluminum acetylacetonates were used as precursors; these are non toxic compounds that dissolve easily in methanol or water. The interest of this work is aimed to obtain an amorphous material with high dielectric constant (higher than that of SiO₂ which is 3.9), that can be used as an alternative dielectric to SiO₂ in the fabrication of electronic devices with metal-oxide-semiconductor (MOS) structure.

The optimum deposition parameters were obtained, like the composition of the start solution, the substrate temperature, the carrier and director gas flow rates and the volume of water added to the start solution. Moreover, the effect of these parameters on the properties of the material was studied. The microstructural characterization of the films was carried out using ellipsometry, profilometry, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy, etc. While for the electrical characterization, current-voltage and capacitance-voltage measurements were analyzed.

The obtained results indicate that the ZrAlO films are amorphous up to a deposition temperature of 500 °C and remain so even after a rapid thermal annealing (RTA) at 850 °C. Besides, the properties of the films were studied as a function of the addition of small volumes of water. The volumes of water studied were from 20 to 1000 µl per each 30 ml of the start solution. It was observed that the water plays a very important roll in the oxidation reactions of zirconium and aluminum atoms during deposition and enhances the aluminum incorporation to the films as the water volume increases. Moreover, the water improves the electrical properties of the material, decreasing the leakage current density and increasing the dielectric constant, in comparison with films of similar composition prepared without water.

The electrical properties of ZrAlO films incorporated into metal-oxide-metal (MOM) and metal-oxide-semiconductor (MOS) achieved values up to 8 MV/cm for the electric breakdown and around 10⁻⁸ A/cm² for the current density. These values correspond to the

samples prepared with water and that had a post-deposition rapid thermal annealing (RTA). The capacitance-voltage measurements of MOS structures indicated that the interface density of states (D_{it}) is high. In order to reduce D_{it} , MOS structures were prepared with an aluminum oxide interlayer, which allowed the formation of a better quality interface. With these devices, with Si/Al₂O₃/ZrAlO/Al structure, was possible to measure the quasistatic and high-frequency capacitance simultaneously. It was observed that the RTA process reduces the leakage current density in MOS structures, because it annihilates the trapped charge in the dielectric. The best properties were obtained with RTA at 850°C for 60 s.

Moreover, the ZrAlO was applied as a dielectric in electroluminescent devices with metal-insulator-semiconductor-insulator-metal structure (MISIM). Its characteristics as insulator were favorable in the response of these devices, giving a lower emission threshold voltage than the reported for other materials and it was possible to achieve higher luminance efficiency.

The dielectric constant of ZrAlO measured in MOM structures was 24, while for MOS structures this value was around 11 and 17 depending on the preparation conditions. The high values of the dielectric constant here obtained represent a significant step forward in the search of an alternative material to SiO₂ in electronic devices.

1. Introducción

La invención del transistor en 1947 por Shockley, Bardeen y Brattain marcó el inicio de una nueva era, la de la electrónica del estado sólido. Con ella, sobrevinieron grandes cambios, en particular en el desarrollo tecnológico que repercutió de manera directa en la vida cotidiana. El efecto más notorio de esta transformación tecnológica fue la reducción del tamaño de los diferentes aparatos con un aumento simultáneo de su capacidad o rendimiento, con lo que proliferaron los aparatos electrónicos de uso doméstico.

Los dispositivos más utilizados en la industria microelectrónica tienen como base la estructura metal-óxido-semiconductor (MOS). Con esta estructura básica se forman los transistores de efecto de campo (MOSFETs, por sus siglas en inglés) y los capacitores usados para almacenamiento de información en memorias dinámicas de acceso aleatorio (DRAMs). Una estructura MOS está constituida por un semiconductor, un material aislante y un electrodo metálico llamado compuerta. El material aislante de estas estructuras ha sido, por más de tres décadas, el óxido de silicio (SiO_2). Esto se debe a sus excelentes propiedades dieléctricas, estructurales y mecánicas, así como a su técnica de obtención relativamente sencilla. Una capa delgada de SiO_2 amorfo se obtiene térmicamente a partir de un substrato de silicio cristalino, lo que permite obtener una interfaz Si- SiO_2 de alta calidad y termodinámicamente estable. Esto lo ha convertido en el aislante por excelencia de la industria microelectrónica.

Durante más de 30 años, la industria microelectrónica ha tenido un progreso sorprendente. La velocidad de operación de los transistores MOS es cada vez mayor y se ha logrado a costa de la disminución del tamaño de los dispositivos. A esta disminución de tamaño se le conoce como “escalamiento” y para una operación correcta del dispositivo se requiere que tanto las dimensiones laterales como las verticales se reduzcan simultáneamente [Packan, 1999]. El escalamiento de los dispositivos electrónicos ha seguido hasta ahora la Ley de Moore, observación empírica realizada en 1965 por Gordon Moore, que predice que el número de transistores en un circuito integrado se duplica cada 24 meses.

Las predicciones de Moore fueron más atinadas de lo que él esperó, como puede observarse claramente en el desarrollo de los procesadores de computadoras, mostrado en la figura 1.1. La gráfica se presenta en escala logarítmica por lo que la recta corresponde a un crecimiento exponencial.

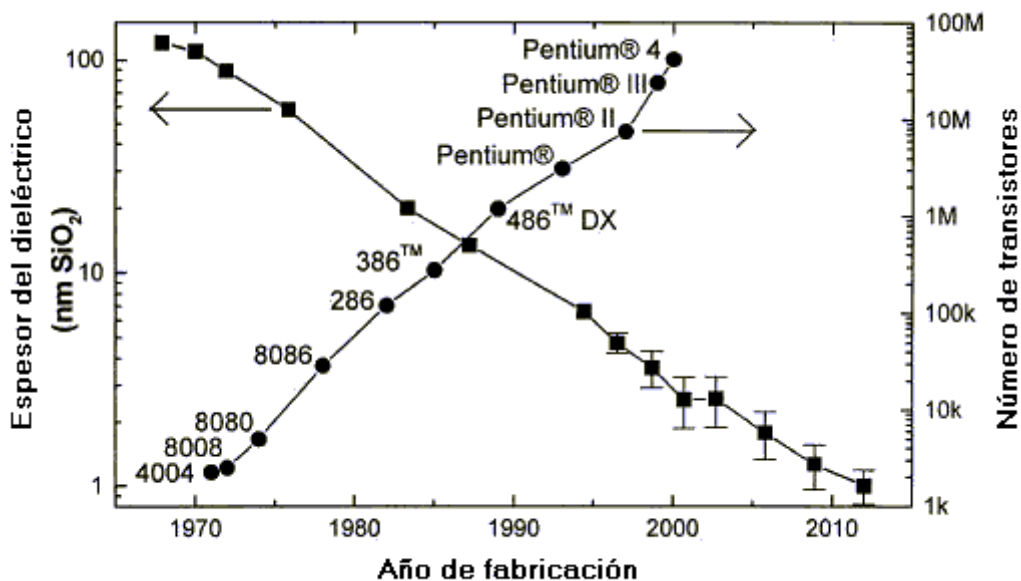


Fig. 1.1 Ley de Moore expresada por el número de transistores por chip. Se muestra también el espesor del dieléctrico de compuerta de SiO₂ [de Almeida, 2001].

La evolución acelerada de la era de la electrónica está llegando a un límite en el cual la fabricación de dispositivos no podrá simplemente escalarse a tamaños menores. El origen de esta saturación no es sólo el número de transistores por circuito integrado, sino el espesor del dieléctrico de la estructura MOS. El espesor del dieléctrico (actualmente de 2.5 nm) que se requiere para alcanzar la siguiente generación de circuitos integrados dará origen a corrientes de fuga extremadamente altas, producto del paso de los electrones a través de la película de SiO₂ por efecto túnel. Las consecuencias son desastrosas para estos dispositivos pues se vuelven inservibles inevitablemente. Esto determina el espesor mínimo de la capa de óxido de silicio que puede emplearse, que de acuerdo con cálculos [Neaton, 2000; Tang, 1998] y resultados experimentales [Muller, 1999] es de 0.7 nm. Este límite será alcanzado en poco tiempo y tendrá consecuencias graves para esta industria, cuyo desarrollo ha sido siempre ascendente.

La solución para continuar con la tecnología de circuitos integrados con estructuras MOS es reemplazar al dieléctrico actual, el óxido de silicio (cuya constante dieléctrica es de $k=3.9$), por un material aislante con constante dieléctrica mayor. De esta manera, se podría alcanzar una capacidad similar usando una capa dieléctrica más gruesa. Con una capa relativamente gruesa del material aislante, se puede reducir considerablemente la corriente de fuga entre el substrato y la compuerta, lo que garantizaría el buen funcionamiento del dispositivo. Además permitirá continuar con el escalamiento, aunque éste se detendrá en un tiempo relativamente corto, ya sea por razones económicas (será muy complicado y muy caro producir dispositivos tan pequeños) o por limitaciones físicas de la operación de estos dispositivos (con dimensiones tan pequeñas los efectos cuánticos podrían dominar y cambiar por completo la naturaleza del transporte de carga). Por ello, la introducción de nuevos materiales requiere el desarrollo simultáneo de nuevas tecnologías.

Actualmente se realizan grandes esfuerzos para encontrar un material adecuado que sustituya al SiO_2 . Sin embargo no se ha logrado aún, pues a pesar de que existen muchos materiales con constante dieléctrica mayor a la del SiO_2 , éstos deben satisfacer además otras condiciones. Éstas pueden dividirse en dos categorías: (1) las propiedades fundamentales de los materiales, como la permitividad, la estabilidad con el silicio, la morfología de la película; y (2) el procesamiento del dispositivo, la integración y características como la calidad de la interfaz, la compatibilidad con la compuerta, la compatibilidad con el proceso y la confiabilidad. Un dieléctrico exitoso debe cumplir los requerimientos de ambas categorías simultáneamente.

Algunos de los materiales propuestos como candidatos para reemplazar al SiO_2 son los siguientes: Al_2O_3 , Ta_2O_5 , HfO_2 , ZrO_2 , SrTiO_3 , entre otros. Todos ellos tienen constante dieléctrica mayor a la del SiO_2 , pero presentan otras dificultades para su incorporación inmediata a dispositivos MOS, por ejemplo su temperatura de cristalización relativamente baja (como es el caso del ZrO_2 y del HfO_2 que cristalizan alrededor de los $500\text{ }^\circ\text{C}$) o que no tienen estabilidad termodinámica en contacto directo con el silicio (como el SrTiO_3). Las nuevas propuestas consisten en la obtención de materiales más complejos que combinen las características de los materiales originales para obtener mejores propiedades.

1.1 Objetivos

Esta tesis tiene como objetivo principal obtener un óxido ternario amorfo de zirconio-aluminio con constante dieléctrica del orden de 15 mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Este material deberá tener características eléctricas y estructurales adecuadas para su aplicación en dispositivos metal-óxido-semiconductor (MOS) y en dispositivos electroluminiscentes del tipo metal-aislante-semiconductor-aislante-metal (MISIM).

Para alcanzar el objetivo principal se plantearon las siguientes metas:

- Producir películas delgadas del óxido ternario de zirconio-aluminio ($ZrAlO$) mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, empleando como materiales fuente compuestos organometálicos no tóxicos.
- Estabilizar la fase amorfa del compuesto ternario mediante la manipulación adecuada de los parámetros de depósito así como de las concentraciones de los compuestos de partida.
- Obtener un óxido ternario $Zr_xAl_yO_z$ cuyas propiedades estructurales y eléctricas proporcionen una constante dieléctrica alta.
- Incorporar las películas amorfas de $ZrAlO$ en estructuras MOS y estudiar sus propiedades eléctricas.
- Incorporar el material aislante de $ZrAlO$ como dieléctrico en dispositivos electroluminiscentes con estructura MISIM.

1.2 Justificación

Se propone obtener el óxido ternario de zirconio-aluminio pues tanto el óxido de aluminio como el óxido de zirconio están considerados como buenos candidatos para sustituir al SiO_2 . El ZrO_2 tiene constante dieléctrica mayor a 20 pero cristaliza a temperaturas relativamente bajas ($425^\circ C$). Esto es una desventaja para este tipo de dispositivos, pues una estructura cristalina permite más fácilmente un flujo de electrones a través de sus fronteras

de grano, disminuyendo la calidad del dispositivo. Por otro lado, el Al_2O_3 se mantiene amorfo hasta temperaturas altas ($> 1000^\circ\text{C}$), pero su constante dieléctrica no es tan grande ($k = 9$). Por lo que con el compuesto ternario se pretende obtener una constante dieléctrica moderada pero que se mantenga amorfo hasta temperaturas mayores.

Se propone producir estas películas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, ya que es una técnica que no requiere infraestructura costosa y permite obtener películas delgadas de buena calidad. Adicionalmente, los materiales fuente que se pueden emplear para la producción del ZrAlO son compuestos no tóxicos que disuelven fácilmente en agua o metanol, los cuales se evaporan a temperaturas menores de 100°C . El óxido de zirconio-aluminio no se ha producido anteriormente por esta técnica.

2. Fundamentos

2.1 Dieléctricos

Un dieléctrico o aislante eléctrico es una sustancia que presenta muy alta resistencia al paso de una corriente eléctrica. Esta resistencia se asocia a una brecha de energía prohibida grande, por ejemplo de 8 o 9 eV en el dióxido de silicio (SiO_2). Existe una gran variedad de materiales que son aislantes eléctricos como óxidos, nitruros y polímeros cuyas características físicas deben considerarse para sus aplicaciones específicas.

Cuando un campo eléctrico interactúa con un medio dieléctrico, las cargas se redistribuyen dentro de sus átomos o moléculas induciendo una polarización del material. La polarización es una cantidad vectorial definida como el momento dipolar neto por unidad de volumen y para materiales lineales e isotrópicos es proporcional al vector de campo eléctrico aplicado,

\mathbf{E} :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.1)$$

donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío cuyo valor es de 8.854×10^{-12} F/m y χ se conoce como la susceptibilidad eléctrica del medio e indica qué tan fácil se polariza el medio dieléctrico bajo la acción de un campo eléctrico.

La corriente que fluye a través de un material dieléctrico, bajo la aplicación de un campo eléctrico, se compone de dos partes: la corriente de conducción y la corriente de desplazamiento. En un buen dieléctrico la corriente de conducción es despreciable. Por otro lado, la corriente de desplazamiento se puede considerar como la respuesta del material dieléctrico a cualquier cambio en el campo eléctrico aplicado. La corriente de desplazamiento tiene dos contribuciones, una correspondiente al vacío y otra debida al dieléctrico, como lo indica la siguiente expresión:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi \mathbf{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon_0 k \mathbf{E} \quad (2.2)$$

con

$$k = (1 + \chi) \quad (2.3)$$

donde k es la constante dieléctrica del medio. De la última igualdad de la ecuación (2.2) se define $\varepsilon = \varepsilon_0 k$ como la permitividad eléctrica. Por lo que la constante dieléctrica k , es la razón de la cantidad de energía eléctrica almacenada en un aislante, cuando se aplica un campo eléctrico estático a través de él, relativa al vacío (cuya constante dieléctrica es 1).

La respuesta de los dieléctricos en campos externos depende generalmente de la frecuencia del campo. Esta dependencia con la frecuencia se debe a que la polarización de un material no responde instantáneamente a la aplicación del campo eléctrico. La respuesta debe ser causal (originándose después de aplicado el campo). Por esta razón la permitividad se trata frecuentemente como una función compleja de la frecuencia del campo aplicado, como aparece en la siguiente expresión:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{D_0}{E_0} e^{i\omega t} \quad (2.4)$$

donde D_0 y E_0 son las amplitudes del vector de desplazamiento y del campo eléctrico, respectivamente. La respuesta de un medio a un campo eléctrico estático está descrita por el límite de baja frecuencia de la permitividad:

$$\varepsilon_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon(\omega) \quad (2.5)$$

A ε_s se le llama permitividad estática o también constante dieléctrica. En el límite de frecuencias altas, la permitividad compleja se conoce comúnmente como ε_∞ . A partir de cierta frecuencia (frecuencia del plasma) los dieléctricos se comportan como metales ideales, con un comportamiento de gas de electrones. La permitividad estática es una buena aproximación para campos de frecuencias bajas pero conforme la frecuencia aumenta surge una diferencia de fase δ entre \mathbf{D} y \mathbf{E} . La frecuencia a la cual el corrimiento de fase se vuelve perceptible depende de la temperatura y características del medio. Para campos moderados (E_0), \mathbf{D} permanece proporcional a \mathbf{E} y la permitividad eléctrica se expresa entonces como:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{D_0}{E_0} e^{i\delta} = |\boldsymbol{\varepsilon}| e^{i\delta} \quad (2.6)$$

Como la respuesta de los materiales a campos alternantes se caracteriza por una permitividad compleja, es conveniente separar la parte real y la imaginaria, como se muestra a continuación:

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \frac{D_0}{E_0} (\cos\delta + i \sin\delta) \quad (2.7)$$

Por otro lado, a partir de las ecuaciones de Maxwell se obtiene que la velocidad de propagación de una onda electromagnética en un medio esta dada por:

$$v = \frac{1}{\sqrt{k\mu_r}} c \quad (2.8)$$

donde μ_r es la permeabilidad magnética relativa. Además, por definición, el índice de refracción n es:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.9)$$

A frecuencias ópticas $\mu_r = 1$, por lo que se puede concluir que:

$$n = \sqrt{k} \quad (2.10)$$

Esta expresión permite relacionar las constantes ópticas de propagación de ondas electromagnéticas en un medio con la constante dieléctrica. Tomando la primera igualdad de la ecuación (2.7) y sabiendo que el índice de refracción complejo es $\tilde{n} = n + i\kappa$, donde κ es el coeficiente de extinción (que indica la tasa a la cual la energía es absorbida por el medio), se obtiene que:

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (2.11 \text{ a})$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa \quad (2.11 \text{ b})$$

De aquí se observa que para un medio poco absorbente ($\kappa \ll n$) las ecuaciones (2.11 a, b) se simplifican a:

$$n = \sqrt{\varepsilon_1} \quad (2.12 \text{ a})$$

$$\kappa = \frac{\epsilon_2}{2n} \quad (2.12 \text{ b})$$

Estas ecuaciones muestran que el índice de refracción está básicamente determinado por la parte real de la constante dieléctrica, mientras que la absorción está determinada por su parte imaginaria. Esta generalización no es válida cuando el medio tiene una absorción muy grande.

Los dieléctricos en los circuitos integrados están sujetos a campos eléctricos muy altos, de hasta 10^7 V/cm, por lo que para estos dispositivos se prefieren materiales con resistividad alta ($>10^{14}$ Ωcm a 25°C), pues la resistividad determina la corriente que pasa a través de un material al aplicarse un cierto voltaje. Este factor es importante para prevenir que los portadores de carga se muevan de una interfaz metal/dieléctrico hacia otras interfaces originando corrientes de fuga inaceptables. Además de la resistividad en bulto, la resistividad de la superficie del material contribuye de manera significativa al valor de la resistividad total. Las superficies presentan defectos y proveen caminos de difusión a portadores de carga disminuyendo notablemente la resistividad superficial comparada a la del bulto. Si se adelgaza una película dieléctrica, la razón superficie/volumen aumenta y tanto la superficie como la interfaz cobran un papel importante en los mecanismos de conducción eléctrica. Por ejemplo, en una interfaz semiconductor/aislante (como la de Si/SiO₂) se producen efectos tales como carga fija, estados de superficie, estados de interfaz, etc., que afectan las propiedades de estructuras como las del tipo metal-aislante-semiconductor (MIS). Similarmente, pueden producirse otros defectos en las interfaces metal/aislante y metal/metal que afectan también dichas estructuras [Murarka, 2003].

En el caso ideal, un dieléctrico debe ser un aislante perfecto, es decir, con resistividad infinita. En la realidad esto no ocurre, lo que significa que una corriente pequeña puede pasar a través de ellos cuando se les aplica un voltaje. Hay varios mecanismos de conducción responsables del flujo de corriente a través del dieléctrico en estructuras MIS, entre los cuales se pueden mencionar la emisión Poole-Frenkel (PF) y el tunelaje de Fowler-Nordheim (FN). La densidad de corriente para estos casos está dada respectivamente por:

$$J_{PF} = C_1 E \exp\left[-q\left(\phi_B - \sqrt{(qE/\pi\epsilon)/kT}\right)\right] \quad (2.13)$$

$$J_{FN} = C_2 E^2 \exp\left(-\frac{E_0}{E}\right) \quad (2.14)$$

donde C_1 , C_2 y E_0 son constantes, q es la carga del electrón, ϕ_B es la altura de la barrera, E es el campo eléctrico, k la constante de Boltzmann y T la temperatura en Kelvin.

La conducción Poole-Frenkel está asociada con defectos en la estructura que generan trampas de electrones en el material. Los electrones atrapados pueden escapar por emisión térmica y la corriente se genera por el salto de los electrones de trampa a trampa en presencia de un campo eléctrico. La conducción de Fowler-Nordheim se debe al tunelaje de electrones del metal a través del aislante. Una vez que los portadores están en el aislante se pueden mover libremente dentro de sus bandas de valencia o de conducción. Se debe mencionar que ambos mecanismos no necesariamente ocurren de manera independiente, uno puede dominar sobre el otro dependiendo del campo eléctrico aplicado o la temperatura. Existen además otros mecanismos de conducción dentro de los dieléctricos como son la conducción iónica, la conducción limitada por carga espacial y el efecto Schottky. Ninguno de estos mecanismos explica las características de corriente-voltaje a través del dieléctrico por completo, pero generalmente la conducción se asocia con el efecto Poole-Frenkel.

Una de las aplicaciones más importantes de los materiales dieléctricos en la tecnología es en la fabricación de transistores con estructura MIS que forman parte de los circuitos integrados y que se describen brevemente en la siguiente sección.

2.2 Estructuras metal-aislante-semiconductor

El dispositivo electrónico que se usa predominantemente en los circuitos integrados es el transistor con estructura metal-aislante-semiconductor (MIS). Hasta ahora, el aislante utilizado en estos dispositivos es el óxido de silicio por lo que se acostumbra llamar a esta estructura metal-óxido-semiconductor (MOS). Con esta estructura se pueden estudiar muchas propiedades eléctricas del material aislante. La estructura básica de estos

dispositivos se muestra en la figura 2.1 donde también se muestra un diagrama de las bandas de energía de la estructura.

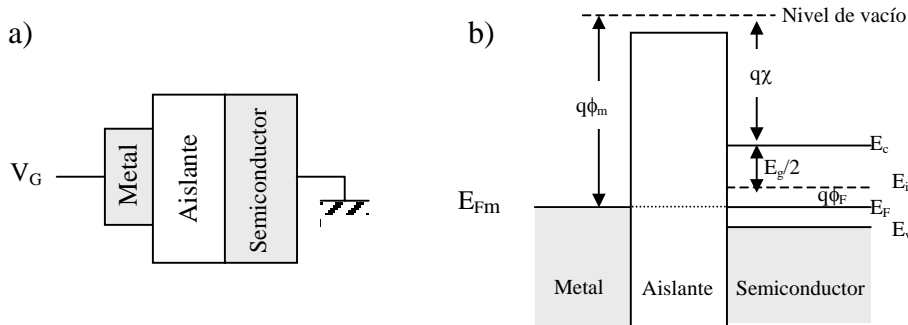


Fig.2.1 a) Sección transversal y b) diagrama de bandas de energía de un capacitor MOS tipo p, con voltaje aplicado $V_G=0$; ϕ_m es la función de trabajo del metal, χ es la afinidad electrónica, q la carga del electrón, E_g la energía de la brecha prohibida.

Un capacitor MOS ideal cumple con las siguientes características [Hori, 1999; Sze, 1981; Nicollian, 1982]:

1) Cuando el voltaje aplicado es cero, la diferencia entre la función de trabajo del metal y la del semiconductor es cero, esto es:

$$\phi_{ms} = \phi_m - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} + \phi_F \right) = 0 \quad \text{tipo p} \quad (2.15)$$

$$\phi_{ms} = \phi_m - \left(\chi + \frac{E_g}{2q} - \phi_F \right) = 0 \quad \text{tipo n} \quad (2.16)$$

donde ϕ_m es la función de trabajo del metal, χ la afinidad electrónica del semiconductor, E_g la energía de la brecha prohibida, q la carga del electrón y ϕ_F es la diferencia de potencial entre el nivel de Fermi E_F y el nivel intrínseco de Fermi E_i . O en otras palabras, el nivel de Fermi E_F del semiconductor coincide con el nivel de Fermi del metal E_{Fm} y la banda es horizontal, lo que se conoce como condición de banda plana.

2) No hay cargas dentro del aislante ni en las interfaces de éste con el semiconductor o el metal.

3) No hay transporte de carga a través del aislante, es decir se considera un aislante perfecto.

Cuando se aplica un voltaje V_G , pueden ocurrir tres situaciones en la superficie del semiconductor. Consideraremos estos casos en un semiconductor tipo p, los cuales se representan en la figura 2.2.

Si se aplica un voltaje negativo ($V_G < 0$) al metal, se produce una acumulación de portadores mayoritarios o huecos en la superficie del semiconductor, esto hace que la parte superior de la banda de valencia se doble hacia arriba quedando más cerca del nivel de Fermi (Fig. 2.2 a). Cuando se aplica un voltaje positivo pequeño ($V_G > 0$), las bandas se doblan hacia abajo y se vacían de portadores mayoritarios, por eso se conoce como región de vaciamiento (Fig. 2.2 b). Si se aplica un voltaje positivo mayor las bandas se siguen doblando aún más, por lo que el nivel intrínseco de Fermi E_i en la superficie cruza el nivel de Fermi E_F . En este punto el número de electrones (que son los portadores minoritarios) en la superficie es mayor que el número de huecos. En consecuencia, la superficie se invierte y se llama región de inversión (Fig. 2.2 c). Los resultados son similares para un semiconductor tipo n cambiando, desde luego, la polaridad del voltaje.

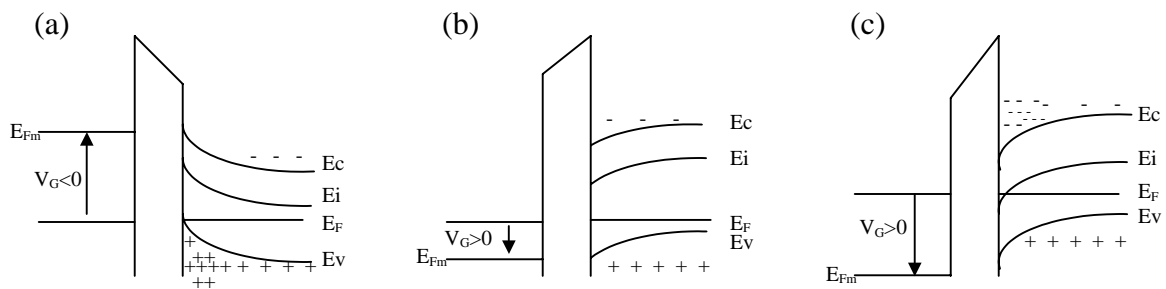


Fig. 2.2 Diagrama de bandas de energía para una estructura MOS ideal tipo p cuando $V_G \neq 0$, (a) acumulación $V_G < 0$, (b) vaciamiento $V_G > 0$, (c) inversión $V_G \gg 0$.

La capacitancia en estos dispositivos es un parámetro importante a determinar, pues es un indicador de la cantidad de carga que se almacena. En particular, es de interés determinar la capacitancia del material aislante C_i , la cual se define como:

$$C_i = \frac{\epsilon_i A}{t} \quad (2.17)$$

donde ϵ_i es la permitividad del aislante (definida como $\epsilon_i = \epsilon_0 k$, donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío y k es la constante dieléctrica), t su espesor y A el área.

La capacitancia total C del sistema es una combinación en serie de C_i y la capacitancia del semiconductor C_s :

$$C = \frac{1}{1/C_i + 1/C_s} \quad (2.18)$$

Para un aislante de espesor t , el valor de C_i es constante y corresponde a la capacitancia máxima del sistema. Por otro lado, C_s depende del voltaje. Las medidas de C-V en una estructura MOS se obtienen superponiendo una pequeña componente alterna, $\delta V = a e^{i\omega t}$, a un voltaje dc aplicado en el electrodo metálico.

La capacitancia total C de un capacitor ideal MOS (tipo p) se comporta de acuerdo con la gráfica de la figura 2.3, la cual muestra tres situaciones distintas: (a) baja frecuencia (forma cuasiestática), (b) alta frecuencia (1 MHz) y (c) vaciamiento profundo. Las características C-V dependen de la frecuencia de la señal alterna que se superpone al voltaje de polarización en el electrodo. Esta dependencia se origina del hecho de que los portadores mayoritarios (huecos para el tipo p) tienen un tiempo de respuesta característico. El comportamiento de los diversos portadores dependerá de la relación entre sus tiempos de respuesta y la frecuencia angular ω de la señal alterna. En la región de acumulación y de vaciamiento la capacitancia proviene del flujo de portadores mayoritarios hacia y desde la región de carga espacial en respuesta a la componente alterna del voltaje aplicado. Los portadores mayoritarios responden cuando el periodo de la señal alterna es mucho mayor que el tiempo de relajación dieléctrica del silicio τ_D , es decir $1/\omega \gg \tau_D$, que para el silicio $\tau_D = 10^{-12}$ en el borde de la región de vaciamiento [Nicollian, 1982]. Para frecuencias de 1 MHz o menores se puede considerar que la respuesta de los portadores mayoritarios es instantánea, por lo cual las curvas C-V a baja y alta frecuencia (curvas a y b en la figura 2.3) coinciden en la región de acumulación y en la región de vaciamiento. Mientras que en la región de inversión, la respuesta de los portadores minoritarios gobierna las características C-V. La capacitancia de baja frecuencia, curva (a) de la figura 2.3, se obtiene ya que los portadores minoritarios siguen tanto la señal ac como el voltaje dc.

El comportamiento de la capacitancia a alta frecuencia, generalmente de 1 MHz (curva b), se explica de la manera siguiente. Para un voltaje negativo hay una acumulación de huecos en la superficie del silicio. En este caso la densidad de carga es muy elevada y la respuesta es instantánea. Como consecuencia, la capacitancia del semiconductor es muy grande, por

lo que de la ecuación (2.18) se obtiene que la capacitancia total es $C = C_i$. Cuando el voltaje se hace menos negativo, disminuye la densidad de huecos en la superficie y C se hace menor que C_i . Cuando el voltaje es cero, se tiene el punto de banda plana (C_{FB}). Para un voltaje positivo, los huecos son repelidos desde la superficie del silicio, por lo que se forma la capa de vaciamiento. Aumentando el voltaje aun más, la densidad de huecos disminuye y la densidad de electrones aumenta hasta que llega a la situación de inversión. En esta condición, la densidad de electrones superficiales excede a la densidad de huecos superficiales y ahora son los electrones los que proporcionan la carga del semiconductor. La curva (b) se obtiene porque los portadores minoritarios siguen el voltaje dc pero no la señal ac. Finalmente, la curva (c) corresponde al caso denominado vaciamiento profundo y tiene esa forma cuando el tiempo de respuesta de los portadores minoritarios es demasiado grande (3-4 seg) para que puedan seguir un barrido de voltaje dc de ~ 0.1 V/s. Como consecuencia, no se forma ninguna capa de inversión y el sistema no está en equilibrio con respecto a la polarización. La capacitancia en este caso disminuye por debajo de su valor de saturación en equilibrio [Zaininger, 1970; Sze, 1981, Nicollian, 1982, Alonso, 1991].

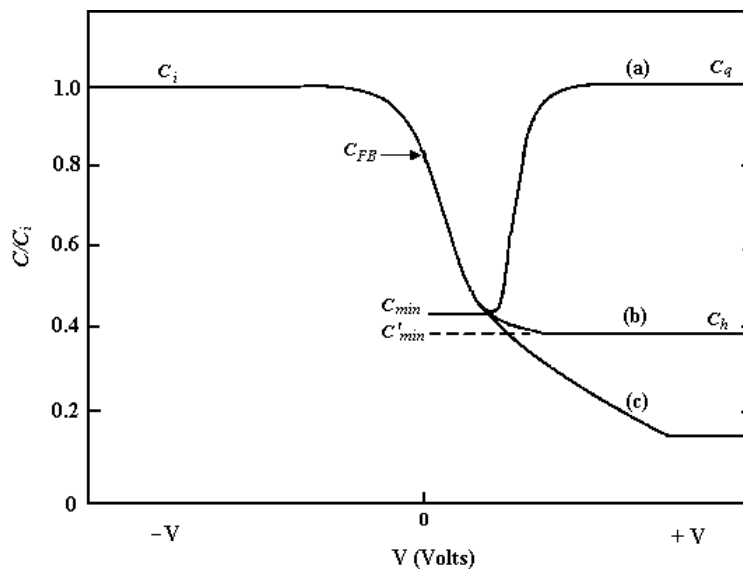


Fig. 2.3 Curva ideal de capacitancia-voltaje. C_q es la capacitancia cuasiestática y C_h la capacitancia a alta frecuencia.

Las curvas de la figura 2.3 representan el comportamiento ideal de un dispositivo MOS. Sin embargo, estas curvas pueden verse afectadas por diversas causas. En el caso real la

estructura tiene trampas interfaciales y cargas en el óxido que afectan las características ideales. Estas trampas y cargas pueden clasificarse de la siguiente manera:

- 1) Carga atrapada en la interfaz (Q_{it}). Son cargas localizadas en la interfaz del silicio y el aislante con estados de energía dentro de la banda prohibida del silicio. Estas cargas atrapadas se generan posiblemente por exceso de silicio, de oxígeno e impurezas. Afectan la capacitancia solo en frecuencias altas ya que responden lentamente a los cambios en el voltaje. También se les conoce como estados de interfaz o estados de superficie.
- 2) Carga fija en el óxido (Q_f). Se localiza en la interfaz o cerca de ella y son inmóviles incluso bajo la aplicación de un campo eléctrico.
- 3) Carga atrapada en el óxido (Q_{ot}). Estas cargas se crean por radiación de rayos-X o por inyección de electrones y se distribuyen dentro de la película de óxido.
- 4) Carga iónica móvil (Q_m). Son iones de sodio o potasio por ejemplo, que pueden moverse dentro del óxido bajo la acción de un voltaje o por efectos de temperatura.

De las curvas C-V es posible obtener la densidad de estados de interfaz (D_{it}), observando la separación entre las curvas de capacitancia cuasiestática, C_q (Fig. 2.3 a) y de capacitancia a frecuencia alta, C_h (Fig. 2.3 b) en la región de vaciamiento. Mientras mayor sea la separación entre ellas mayor será D_{it} .

Por otro lado, la carga fija en el óxido produce un corrimiento de la curva de capacitancia a lo largo del eje del voltaje. El corrimiento se mide respecto a la curva de C-V ideal cuando $Q_f = 0$. Si la carga fija es positiva, la curva C-V se corre hacia voltajes más negativos respecto de la curva ideal. Mientras que para Q_f negativa el corrimiento es hacia voltajes más positivos, tanto para substratos tipo n como tipo p, como se muestra en la figura 2.4. El voltaje de banda plana, que es el voltaje que se debe aplicar a la compuerta para que las bandas del semiconductor queden planas en su interfaz con el dieléctrico, se obtiene cuantitativamente usando la siguiente expresión:

$$V_{FB} = \frac{\partial^2}{\partial V^2} \left(\frac{1}{C_h(V)^2} \right) \quad (2.19)$$

que para el caso ideal debe ser $V_{FB} = 0$.

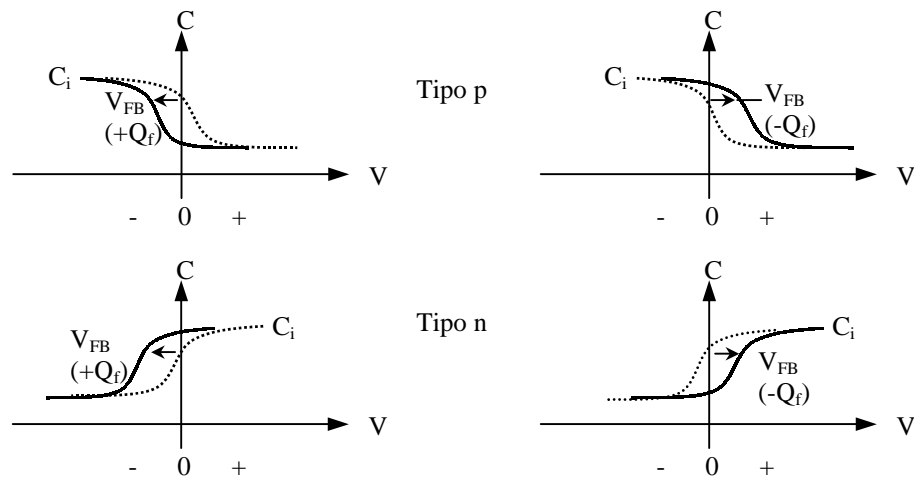


Fig. 2.4 Corrimiento de la curva C-V a lo largo del eje del voltaje debido a carga fija positiva o negativa. La línea punteada indica la posición de la curva ideal.

Las estructuras MOS se incorporan generalmente en dispositivos MOSFET que son transistores de efecto de campo con estructura metal óxido semiconductor. Este consiste en una fuente, un drenaje, un canal y una región de compuerta. La fuente provee cargas móviles, permitiendo un flujo de corriente desde la fuente al drenaje cuando el transistor está encendido. Las regiones de la fuente y el drenaje están aisladas eléctricamente una de la otra por un canal con carga opuesta. El electrodo de compuerta está separado del canal por medio de un material óxido aislante. Al aplicar un voltaje a través del material aislante, se crea un campo eléctrico. Si el voltaje aplicado repele la carga del canal y atrae la carga de la fuente y el drenaje, se forma una capa conductora y la corriente puede fluir desde la fuente al drenaje. Por el contrario, si el voltaje aplicado atrae la carga del canal y repele a la fuente y el drenaje, no se formará la capa conductora y el transistor estará en condición de “apagado”. El transistor actúa entonces como un interruptor digital que se enciende o apaga al aplicar un voltaje en la compuerta. Estos interruptores individuales se combinan para formar los bloques constituyentes de los microprocesadores y los chips [Packan, 1999].

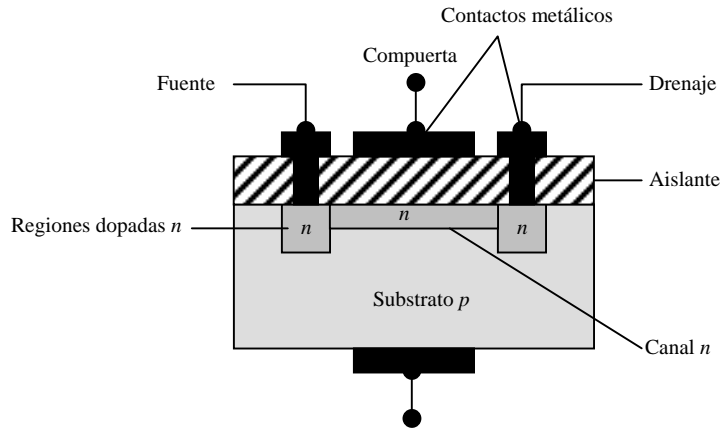


Fig. 2.5 Diagrama de un dispositivo MOSFET.

2.3 Dieléctricos basados en Silicio

El dióxido de silicio ha servido como material dieléctrico de todos los dispositivos electrónicos desde hace más de treinta años. Esto ha sido por muchas razones, entre las que se pueden mencionar sus excelentes propiedades de aislamiento eléctrico y la gran abundancia del silicio en la Tierra, lo que baja su costo de producción. El SiO_2 tiene una resistividad muy alta del orden de $10^{18} \Omega\text{cm}$ y una brecha de energía de $\sim 9 \text{ eV}$, lo que lo hace un buen aislante. El proceso de crecimiento de películas delgadas mediante la oxidación térmica de un sustrato de silicio es relativamente sencillo y adecuado para los procesos de integración [Groner, 2003]. Sin embargo lo que lo ha hecho tan importante y tan utilizado es la buena interfaz que forma el Si con el SiO_2 , pues es termodinámicamente estable, cualidad que no ha sido posible lograr con otros semiconductores como GaAs, a pesar de los esfuerzos invertidos para lograrlo. Aunado a esto, soporta campos de ruptura dieléctrica muy altos, por lo que los dispositivos (incluso con espesores tan pequeños como $13\text{-}15\text{\AA}$) funcionan satisfactoriamente aún cuando presenten densidades de corriente entre 1 y 10 A/cm^2 [Wilk, 2001]. En los últimos años, la capacidad y confiabilidad de producir películas ultradelgadas de SiO_2 ha aumentado considerablemente y se han llegado a producir dispositivos con capas de óxido de hasta 2 nm de espesor. Por otro lado, hay estudios tanto experimentales como teóricos que indican que el SiO_2 mantiene sus

propiedades de bulto hasta determinado espesor [Muller, 1999; Tang, 1998]. Con espesores menores, la brecha energética se vuelve una fracción de la del bulto. Estos resultados establecen como límite un espesor absoluto de 7 \AA , debajo del cual las regiones interfaciales del canal y la compuerta usadas en dispositivos MOSFET se traslapan causando un “corto” a través del dieléctrico dejándolo inoperante.

La miniaturización acelerada de dispositivos ha tenido como consecuencia un aumento en el número de transistores por circuito integrado, lo que proporciona mayor capacidad y velocidad a los dispositivos. En la década de 1970, por ejemplo ya se hablaba de circuitos con alta integración, los cuales contenían entre 10^3 y 10^4 transistores por chip y su tamaño era de varias micras [Hori, 1997]. En la actualidad se habla ya de “ultra alta integración” (en inglés ULSI, Ultra Large Scale Integration) en el que un chip de menos de 0.5 micras contiene más de 10^7 transistores. De acuerdo con la estimación hecha por el International Technology Roadmap for Semiconductors [ITRS, 2001] se está llegando al punto crítico en el que el escalamiento no podrá continuarse a costa de la disminución del espesor del SiO_2 . Sin embargo, se ha tratado de extender el uso de este material dieléctrico mediante la incorporación de nitrógeno. Los oxinitruros de silicio (SiO_xN_y) pueden alcanzar constantes dieléctricas de $k \sim 6$, que es ligeramente mayor a la $k=3.9$ del SiO_2 . El Si_3N_4 tiene $k \sim 7$ y corrientes de fuga bajas. Incluso se ha observado que pequeñas cantidades de nitrógeno ($\sim 1\% \text{at}$) en o cerca de la interfaz del canal de silicio mejoran el desempeño del dispositivo, pero en grandes cantidades lo degradan [Wilk, 2001]. Se ha reportado que películas de nitruro de silicio con flúor ($\text{SiN}_x:\text{F}$) presentan corrientes de fuga tan bajas como $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ incluso para campos aplicados de 6 MV/cm y soportan campos de ruptura hasta de 8.5 MV/cm [Fandiño, 2004, 2005].

Sin embargo, en estos momentos ya es necesaria la introducción de materiales con constante dieléctrica mayor a 10 para poder seguir aumentando la capacidad de los dispositivos y continuar con el desarrollo tecnológico.

2.4 Aislantes de alta constante dieléctrica

La razón por la cual es necesaria una constante dieléctrica alta es la siguiente: si se considera una estructura MOS como un capacitor de placas paralelas, la capacitancia estará dada por:

$$C = \frac{k\epsilon_0 A}{t} \quad (2.20)$$

donde k es la constante dieléctrica del material, ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío ($=8.85 \times 10^{-12}$ F/m), A es el área del capacitor y t es el espesor del dieléctrico. Por tanto, una manera de aumentar la capacitancia manteniendo la k constante, es disminuyendo el espesor. Hay que tomar en cuenta que el escalamiento se lleva a cabo tanto transversal como lateralmente, esto quiere decir que el área del dispositivo también se reduce, disminuyendo el valor de C . Esta es la razón por la que los espesores del dieléctrico se han reducido hasta los límites más pequeños. Por otro lado, la capacitancia también se puede aumentar si el material aislante tiene una k muy grande, con espesores del dieléctrico físicamente más grandes. Este es precisamente el objetivo que persigue la presente tesis.

La expresión anterior puede reescribirse en términos del parámetro t_{eq} , o espesor de óxido equivalente, que representa el espesor teórico de SiO_2 que se necesitaría para alcanzar la misma densidad de capacitancia con otro material dieléctrico con constante dieléctrica k_d . De tal forma que:

$$\frac{t_{eq}}{k_{ox}} = \frac{t_d}{k_d} \quad (2.21)$$

o bien,

$$t_d = \frac{k_d}{k_{ox}} t_{eq} \quad (2.22)$$

donde k_{ox} es la constante dieléctrica del óxido de silicio ($=3.9$). Este espesor equivalente t_{eq} (también abreviado como EOT) es un parámetro muy útil para comparar la efectividad de materiales alternos al SiO_2 .

Las características o requisitos que debe cumplir un material que se perfile para reemplazar al SiO₂ dependen fuertemente de la aplicación o función que vaya a desempeñar. Tanto los dieléctricos de compuerta como los capacitores para memorias necesitan materiales con constante dieléctrica alta, pero en cada caso las características que requieren son distintas [Hori, 1997]. Los dieléctricos de compuerta en los dispositivos CMOS estándar deben satisfacer muchos requisitos relacionados con el funcionamiento de los transistores de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés) entre los que destacan la estabilidad térmica, los defectos de carga en la interfaz semiconductor-aislante, ya que aún con muy pocos defectos de carga por 10⁴ o 10⁵ átomos en la interfaz pueden dominar las propiedades eléctricas del semiconductor. Por el contrario, los capacitores para memorias (DRAM) requieren fundamentalmente que las corrientes de fuga sean muy bajas, del orden de 10⁻⁸ A/cm². Esto permite que las cargas almacenadas en el capacitor sean suficientemente grandes para ser leídas en un tiempo relativamente largo, alrededor de 250 ms. Pero en este caso la interfaz del dieléctrico con el electrodo no es crítica, por lo que se pueden utilizar electrodos tanto metálicos como de silicio policristalino altamente impurificado con nitrógeno. En la tabla 2.1 se resumen los requisitos para los dieléctricos según su aplicación.

Tabla 2.1 Requisitos para los dieléctricos según su aplicación [Hori, 1997]

Requisitos	CMOS	Capacitores para memoria
Interfaz eléctricamente estable con pocos defectos de carga	Importante	Despreciable
Alta movilidad para alta velocidad	Vital	Despreciable
Alta confiabilidad contra portadores energéticos inyectados desde el sustrato	Importante	Despreciable
Bajas corrientes de fuga y poco rompimiento dieléctrico	Importante	Vital
Alta confiabilidad contra portadores que fluyen a través de las películas	Importante	Importante
Estabilidad térmica y química a altas temperaturas (850-1000°C)	Importante	-
Buen recubrimiento durante los pasos del proceso	Despreciable	Importante
Alta constante dieléctrica	Importante	Importante

Como se observa, además de una k alta, los dieléctricos deben cumplir muchos otros requisitos. Desafortunadamente, los materiales de k alta no cumplen con muchos de ellos. Tal es el caso del Ta_2O_5 o del SrTiO_3 , que no son termodinámicamente estables con el silicio. En la tabla 2.2 se presentan algunas propiedades de los candidatos para dieléctricos de alta k .

Tabla 2.2 Propiedades de algunos dieléctricos [Wilk, 1999]

Material	Constante dieléctrica k	Brecha de energía E_g (eV)	*ΔE_c (eV) al Si	Estructura cristalina
SiO_2	3.9	8.9	3.2	Amorfo
Si_3N_4	7	5.1	2	Amorfo
Al_2O_3	9	8.7	2.8	Amorfo
Y_2O_3	15	5.6	2.3	Cúbico
La_2O_3	30	4.3	2.3	Hexagonal, cúbico
Ta_2O_5	26	4.5	1-1.5	Ortorrómico
TiO_2	80	3.5	1.2	Tetrag. (rutilo, anatasa)
HfO_2	25	5.7	1.5	Monoc. Tetrag. Cúbico
ZrO_2	25	7.8	1.4	Monoc. Tetrag. Cúbico

* ΔE_c es la barrera de potencial entre el dieléctrico y la banda de conducción del semiconductor.

Como se ve en la tabla 2.2, algunos de los candidatos para dieléctricos de compuerta tienen estructura cristalina. Esto es una característica desfavorable, ya que a través de las fronteras de grano pueden fluir corrientes de fuga altas y además propician que el rompimiento dieléctrico sea catastrófico, es decir que se daña todo el material. Mientras que en un material amorfo, hay menos flujo de corrientes y las rupturas dieléctricas son locales, por lo que el daño es puntual y el resto de la estructura puede funcionar adecuadamente.

La dificultad más grande que presentan la mayoría de los materiales alternativos para su aplicación como dieléctricos de compuerta, es quizá que no forman una buena interfaz con el silicio. Para la mayoría de los dieléctricos de alta k , la interfaz con el silicio juega un papel fundamental y en la mayoría de los casos es el factor que determina sus propiedades eléctricas globales [Hu y Tay, 2001]. En muchos casos se presenta interdifusión del material aislante hacia el sustrato de silicio, principalmente cuando se trata de óxidos metálicos pues el oxígeno se difunde rápidamente hacia el silicio formando un óxido de mala calidad. Esto genera otra serie de problemas como la creación de estados de interfaz.

Sin embargo, se ha observado que dependiendo de la técnica y de los parámetros de depósito, es posible controlar el crecimiento de esta capa, por ejemplo Y. M. Sun y colaboradores [Sun, 2000] observaron que durante el depósito de ZrO_2 mediante sputtering se forma una capa de óxido de silicio. Sin embargo al aumentar la presión del plasma de argón la oxidación del silicio se reduce. La formación de silicatos también se observa frecuentemente durante el depósito de ZrO_2 , por la interacción con el substrato de silicio. J.P. Chang y sus colaboradores [Chang, 2001] reportaron que al depositar una película muy delgada de nitruro de silicio previa al depósito de ZrO_2 , se puede eliminar la formación del silicato de zirconio. Una tendencia general para evitar la interdifusión de películas con el substrato es el depósito previo de una película que sea compatible con el silicio y que prevenga la difusión del material de interés hacia el silicio. Sin embargo, esto limita los alcances del material que se propone estudiar, puesto que la capacitancia total quedará determinada principalmente por la capacitancia mas baja, o sea, la de la capa interfacial, como se ve en la expresión de la adición de capacitancias en serie:

$$\frac{1}{C_{Total}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2.23)$$

En este caso, el aumento esperado de la capacitancia implica un compromiso entre la capacitancia alcanzada por el material de alta k y el de la película de k baja.

Las capas interfaciales de óxido, nitruro y oxinitruro de silicio, juegan un papel benéfico en el mejoramiento de la estabilidad termodinámica de los dieléctricos de alta k sobre silicio.

Las principales razones para este mejoramiento son [de Almeida, 2003]:

- (i) La acción del nitrógeno que forma barreras más eficientes contra la difusión del oxígeno. En el caso de los dieléctricos de alta k , esto tiene una fuerte implicación con la limitación del espesor de la capa intermedia, la cual determina la constante dieléctrica total y por lo tanto la capacitancia total.
- (ii) La acción del nitrógeno en la reducción de la concentración de los sitios reactivos para las especies químicas activas, tales como O_2 , O, Si y los metales.

Más aun, considerando la naturaleza de reacción-difusión de los fenómenos que tienen lugar durante el procesamiento térmico de los dieléctricos de alta k sobre Si, la presencia del nitrógeno limita también la movilidad de otras especies como el propio silicio del substrato y otras especies metálicas. Por lo que la nitruración de la capa intermedia parece

ser esencial para el buen desarrollo de dieléctricos de alta k [Kirsch, 2002]. Además, la nitruración también inhibe la recristalización durante los recocidos posteriores al depósito.

Otra alternativa es llevar a cabo recocidos térmicos rápidos (RTA) después del depósito de la película en ambientes que contengan nitrógeno, como NO, N₂O, NH₃, NH₃ + O₂, etc. Pero todavía hay mucha discusión sobre cuál de los procesos otorga mejores resultados [de Almeida, 2003]. Por otra parte, los recocidos térmicos rápidos tienen otro efecto sobre los dispositivos metal-aislante-semiconductor, que es el de disminuir la corriente de fuga a través del dispositivo. Las condiciones en que se efectúen dichos recocidos, son importantes para los resultados que producirán. Hu y Tay [Hu, 2001] estudiaron el efecto del RTA en las propiedades eléctricas del ZrO₂, probando diferentes temperaturas, ambientes y tiempos de recocidos. Ellos observaron que al recocer el ZrO₂ en ambiente de O₂, N₂ y una mezcla de 10%H más 90%N (forming gas) tienen efectos similares en el intervalo de 400 a 800°C. Sin embargo sugieren que a temperaturas mas altas, el ambiente de O₂ remueve vacancias, H, C y otros defectos en óxidos metálicos, sin embargo aumenta considerablemente el espesor de óxido equivalente.

2.5 Óxidos de zirconio y de aluminio

Como se mencionó anteriormente, existen varios materiales que pueden considerarse para reemplazar al SiO₂ como dieléctrico de compuerta. Sin embargo hay que contemplar sus ventajas y sus desventajas, ya que son muchos los factores que intervienen en el buen funcionamiento de un dispositivo. No basta elegir al material con constante dieléctrica más alta, hay que considerar su estructura, el ancho de la brecha prohibida y su estabilidad térmica, entre otras cosas.

Un material que desde un inicio se consideró como buen candidato es el óxido de aluminio (Al₂O₃). Es muy estable térmicamente y además forma una excelente interfaz con el silicio cristalino, muy similar a la que forma el SiO₂, lo que lo hace sumamente compatible con él. Pero a pesar de que su constante dieléctrica es mayor a la del SiO₂ ($k=9$), ésta no es lo

suficientemente grande para hacerle frente a las crecientes necesidades de escalamiento de dispositivos. Únicamente soportaría una o dos generaciones del desarrollo de microcircuitos. Es por ello que hay mucho interés en un material que pueda mantener un desarrollo equiparable al del silicio, cuya industria fue ascendente desde sus inicios.

Por otra parte, el óxido de aluminio presenta muchas otras bondades, como el mantenerse amorfo hasta temperaturas muy elevadas. Su brecha prohibida es grande (~ 9 eV) y su procesamiento es relativamente sencillo. Ha sido producido por numerosas técnicas, incluyendo la de rocío pirolítico, con la cual se han obtenido muy buenas propiedades dieléctricas [Ortiz, 2002].

Otro candidato potencial como sustituto del SiO_2 es el óxido de zirconio (ZrO_2), cuya constante dieléctrica tiene un valor de 25. Además tiene una brecha prohibida grande. Sin embargo, su temperatura de cristalización es menor a los 500°C , lo cual es relativamente bajo considerando las temperaturas a las que se llevan a cabo los procesos de depósito. A pesar de esto, hay un fuerte interés en este material, por lo que se han realizado muchos estudios tanto de sus propiedades estructurales como eléctricas. Se han producido películas delgadas de ZrO_2 por diversas técnicas tanto físicas como químicas, tales como espurreo, depósito de capas atómicas (ALD), depósito químico de vapores (CVD), plasma y rocío pirolítico, entre otras. Dependiendo de las condiciones de depósito, el óxido de zirconio puede presentarse en distintas fases cristalinas que pueden ser la monoclinica, la tetragonal y la cúbica o en fase amorfa.

De acuerdo con resultados experimentales, se ha encontrado frecuentemente la formación de una capa de óxido de silicio o bien, de silicatos de zirconio en la interfaz de películas de ZrO_2 sobre silicio. Esto se debe a la difusión del silicio hacia la película y del transporte de oxígeno en toda la estructura, sobre todo cuando se efectúan recocidos a temperaturas mayores a 400°C [Sun, 2000]. Sin embargo, el ZrO_2 presenta buena estabilidad al contacto con el silicio hasta altas temperaturas, como se observa en los diagramas de fase de la figura 2.6. En el diagrama ternario (Fig. 2.6 a) se muestran las composiciones estables, mientras que la figura 2.6 b presenta las fases del sistema $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ a altas temperaturas.

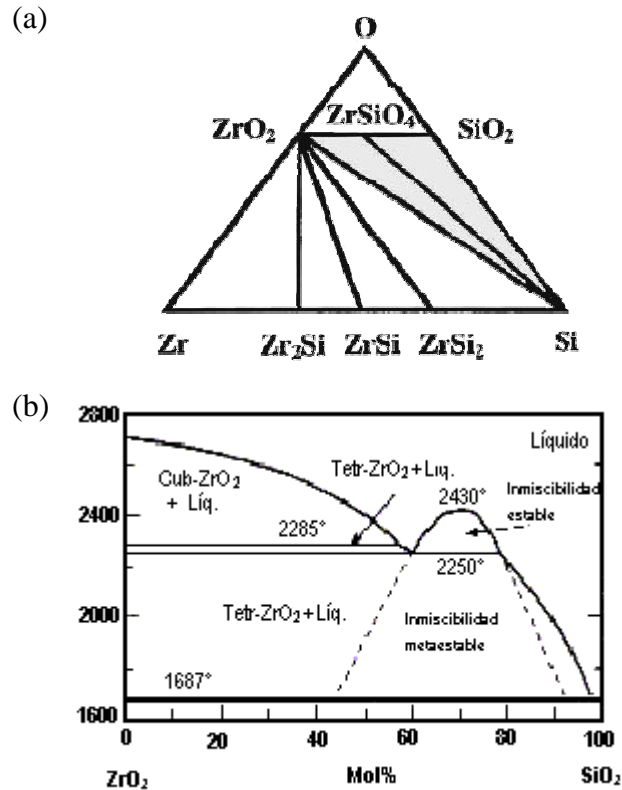


Fig. 2.6 Diagramas de fase: (a) Diagrama ternario del sistema Zr-Si-O, (b) Diagrama binario del sistema ZrO_2 - SiO_2 .

Recientemente surgió la propuesta de combinar las propiedades del Al_2O_3 y del ZrO_2 para diseñar un material dieléctrico capaz de reemplazar al SiO_2 [Manchanda, 2000], cuya constante dieléctrica sea alta y que se mantenga amorfo hasta temperaturas elevadas. Morais y colaboradores comenzaron a estudiar las características fisicoquímicas y el comportamiento atómico de este material depositándolo por la técnica de espurreo reactivo [Morais, 2001]. Encontraron que al recocer las películas en vacío a $600^\circ C$ hay un transporte atómico de silicio del substrato hacia la película formando aleaciones de Si-Al-Zr-O o precipitados de silicio. Esto puede tener consecuencias negativas cuando se deposita el electrodo metálico, pues se favorece la formación de silicatos en la interfaz dieléctrico/electrodo. Por otro lado, si se recoce en O_2 a la misma temperatura hay intercambio de oxígeno a través de la película, así como transporte de silicio del substrato hacia el óxido. La oxidación moderada del silicio llega a formar una capa de SiO_2 en la interfaz.

La estabilidad térmica del material dieléctrico es muy importante, no sólo bajo las condiciones de depósito de la película, sino también durante los procesos posteriores a los que se debe someter el material para su aplicación en dispositivos electrónicos. Por esta razón hay muchos estudios encaminados a determinar las temperaturas óptimas de recocido en diferentes atmósferas donde el material permanezca estable y sin cristalizar [Pétry, 2003; Zhao, 2002 a].

De acuerdo con Zhao, la miscibilidad es un factor importante para mantener la homogeneidad de la estructura amorfa en la aleación $ZrO_2-Al_2O_3$ y encuentra que las dos fases separadas artificialmente tienden a mezclarse en una fase amorfa homogénea antes de la temperatura de cristalización del zirconio [Zhao, 2002 b].

3. Técnicas Experimentales

3.1. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo se pueden dividir en dos categorías: las de caracterización microestructural y las de caracterización eléctrica. Dentro de la primera categoría se encuentran las técnicas de elipsometría, perfilometría, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y espectroscopía de fotoelectrones producidos por rayos X, las cuales proporcionan información tanto de la estructura y composición química como de algunas características físicas como el espesor. Dentro de la caracterización eléctrica figuran las mediciones de corriente contra voltaje y capacitancia contra voltaje. A continuación se describe brevemente el principio de operación de cada una de las técnicas empleadas en este trabajo.

3.1.1. Caracterización microestructural

3.1.1.1 Perfilometría

Es una técnica que sirve para medir espesores de películas gruesas o medianamente delgadas (del orden de micras hasta 300 Å). Para efectuar la medición es necesario formar un escalón sin película que sirva como el cero de referencia. Esto se logra fácilmente colocando un vidrio cubre objetos en una parte del substrato sobre el cual se va a depositar la película y removiéndolo después del depósito.

El perfilómetro es un instrumento que tiene una punta móvil que se pone en contacto con la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante. La punta está conectada a un sistema electrónico que mide los desplazamientos verticales a lo largo de la trayectoria paralela a la superficie; así se determinan los cambios en el espesor y rugosidad de la superficie de la muestra. El equipo utilizado en este trabajo fue un perfilómetro Sloan Dektak IIA.

3.1.1.2 Elipsometría

La elipsometría es una técnica que consiste en medir el cambio del estado de polarización de un haz de luz después de la reflexión sobre la muestra de interés [Tompkins, 1999]. Cuando la luz pasa a través de un medio distinto del aire, ésta se propaga con una velocidad menor. Una medida del inverso de la velocidad de fase con respecto a la velocidad de la luz en el vacío es el índice de refracción n :

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.1)$$

En general, se tiene el índice de refracción complejo \tilde{n} , dado por:

$$\tilde{n} = n - i\kappa \quad (3.2)$$

Donde κ es el coeficiente de extinción, el cual indica qué tan rápido disminuye la intensidad de la luz al pasar a través del material.

La técnica de elipsometría permite determinar simultáneamente el espesor de películas delgadas y el índice de refracción del material, lo cual hace de ésta técnica una herramienta importante en la caracterización de materiales. Los elipsómetros pueden ser de longitud de onda fija o espectroscópicos, es decir que llevan a cabo mediciones como función de la longitud de onda. También se puede medir en diferentes ángulos de incidencia. El caso más sencillo es el llamado elipsómetro de anulación (con longitud de onda fija). Es muy utilizado en la industria electrónica para la caracterización rutinaria de aislantes y semiconductores.

Un elipsómetro de longitud de onda fija consta de una fuente de luz monocromática bien colimada, que generalmente es un láser. El haz de luz pasa a través de un polarizador y un compensador los cuales le dan a la luz un cierto estado de polarización. Ésta incide sobre la muestra bajo estudio y el haz reflejado pasa por un analizador (otro polarizador que detecta el estado de polarización resultante después de haber interactuado con la muestra) y finalmente llega a un detector. En la figura 3.1 se muestra un diagrama con la configuración de los componentes.

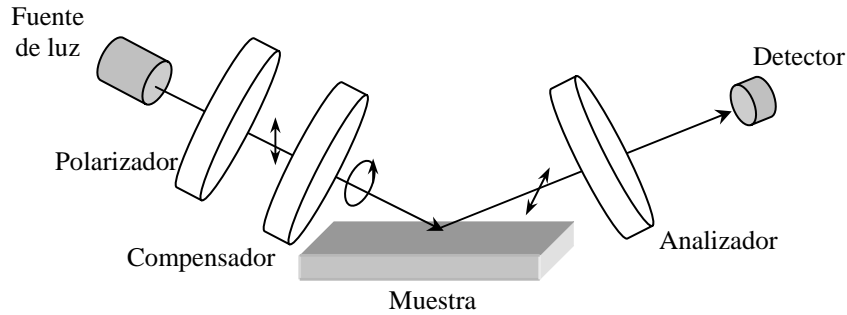


Fig. 3.1 Diagrama de un elipsómetro de anulación.

Los parámetros elipsométricos que se obtienen se relacionan directamente con las propiedades de los haces de luz, estos son *delta* (Δ) y *psi* (Ψ). Delta es la diferencia de fase que se induce por la reflexión de la luz sobre la muestra y puede tomar valores entre -180° y 180° . Está definido por

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad (3.3)$$

Donde δ_1 denota la diferencia de fase entre las componentes paralela y perpendicular de la luz antes de la reflexión (recordando que la luz son ondas electromagnéticas) y δ_2 después de la reflexión.

Además de la diferencia de fase, la reflexión también reduce la amplitud de las componentes paralela y perpendicular de la luz, en general con distinta proporción. Los coeficientes de reflexión total de la onda paralela y perpendicular, son el cociente de la amplitud de la onda que sale entre la amplitud de la onda incidente y sus magnitudes son $|R^p|$ y $|R^s|$, respectivamente. Por lo cual se define Ψ de tal manera que $\tan\Psi$ es el cociente de las magnitudes de los coeficientes de reflexión total. Ψ puede tomar valores entre 0 y 90° .

$$\tan \Psi = \frac{|R^p|}{|R^s|} \quad (3.4)$$

Así, la ecuación fundamental de la elipsometría es entonces:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{R^p}{R^s} \quad (3.5)$$

Los parámetros Ψ y Δ son las cantidades que miden los elipsómetros. Estas son propiedades del haz de luz y la información de la muestra está contenida ahí mediante los coeficientes de reflexión total. Por otro lado, las cantidades como el índice de refracción son valores calculados asumiendo un modelo. Esto es posible gracias a que existe una correspondencia uno a uno entre los valores de delta/psi de un material y los valores de las constantes ópticas n y k de ese mismo material para un ángulo de incidencia y longitud de onda dados. Sin embargo, en un elipsómetro de longitud de onda fija, cada pareja de valores delta/psi puede representar un cierto espesor o ese espesor más un valor periódico, por lo que el espesor no queda completamente determinado [Tompkins, 1999]. Esto representa una limitación de la técnica, pero con ayuda de técnicas adicionales es posible conocer el espesor real de la película estudiada. En el presente trabajo, se utilizó la técnica de perfilometría como auxiliar para la determinación del espesor de las películas.

En la práctica, existe software que analiza los datos medidos por el elipsómetro y calcula tanto el índice de refracción como el espesor de la muestra con su respectivo periodo.

Para las mediciones de elipsometría se utilizó un elipsómetro manual de anulación Gaertner 117A con longitud de onda de 632 nm de un láser de He-Ne.

3.1.1.3 Espectroscopía Infrarroja

Dentro del espectro electromagnético, la radiación infrarroja se encuentra comprendida entre la luz visible y las microondas, esto es entre los 780 y 10^5 nm. En este intervalo de energías, la radiación produce vibraciones en los átomos del material. Debido a que los átomos se encuentran enlazados unos con otros, solo ciertas vibraciones son permitidas y se conocen como modos normales de vibración. Existen distintos tipos de vibraciones, dependiendo de las direcciones de movimiento, estas pueden ser de tensión, flexión o de torsión, como se ejemplifica en la figura 3.2. Dado que las vibraciones dependen del tipo de átomos y de los enlaces que formen, la técnica de espectroscopia infrarroja es útil para identificar especies químicas e incluso su estructura molecular.

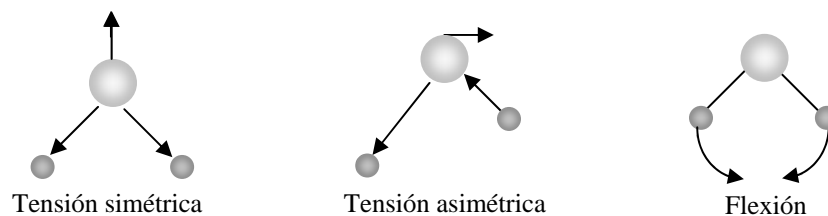


Fig. 3.2 Tipos de vibraciones en las moléculas.

La espectroscopia infrarroja es una técnica basada en la interacción de la radiación, en el intervalo del infrarrojo, con la materia. Las vibraciones moleculares producen oscilaciones en las cargas eléctricas con frecuencias gobernadas por las frecuencias normales de vibración del sistema. Una molécula puede interaccionar con radiación electromagnética de la misma frecuencia, produciendo la absorción de energía por resonancia. Estas absorciones ocurren en el infrarrojo, y así se puede obtener información de los distintos enlaces que hay en el material.

La absorción de energía infrarroja obedece las siguientes reglas de selección:

- Regla de selección específica: Sólo están permitidas las transiciones entre estados vibracionales consecutivos: $\Delta v = \pm 1$. Al ser el IR una espectroscopia de absorción, $\Delta v = +1$. La banda más importante de un modo de vibración es la debida a la transición entre el estado más poblado y el primer estado excitado: $v=0 \rightarrow v=1$ y recibe el nombre de banda fundamental.
- Regla de selección global: La vibración molecular tiene que producir un dipolo oscilante para que pueda absorber energía. Una vibración molecular da lugar a una banda activa en el IR si y sólo si, la simetría de la vibración es la misma que la de una o más coordenadas x, y, z.

La espectroscopia infrarroja es una herramienta muy útil para examinar interfaces y superficies, porque da gran información sobre los enlaces químicos entre los átomos, las frecuencias vibracionales de moléculas y sólidos en bulto y del movimiento de los electrones en el sólido [Hirschmug, 2002]. También permite identificar especies químicas e incluso determinar su estructura molecular.

Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos con un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) Nicolet 210 operado en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , con resolución de 8 cm^{-1} .

3.1.1.4 Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X

Para determinar la composición química de las películas obtenidas, es útil la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones por Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), ya que es una técnica no destructiva que permite identificar todos los elementos (a partir del Litio) presentes en concentraciones mayores al 0.1% atómico [Ratner, 1997]. Además, puede determinar de manera semicuantitativa la composición elemental de la superficie y dar información sobre el entorno molecular de las especies químicas. Finalmente, permite la obtención de perfiles de concentración como función de la profundidad hacia el interior de la muestra, con los cuales se determina el proceso de crecimiento de las películas desde el substrato hasta la superficie. La técnica se basa en el análisis en energía de los electrones que emite un sólido cuando es irradiado con rayos X. Cuando se hacen incidir fotones con energía suficiente sobre una superficie, un fotón puede interactuar con un electrón de un orbital atómico transfiriéndole toda su energía al electrón. Si la frecuencia del fotón incidente es mayor o igual al umbral característico de cada elemento, habrá emisión de un electrón fuera de la superficie. Una vez por arriba del umbral, la cantidad de electrones aumenta linealmente con la intensidad de la iluminación. La energía cinética de los electrones emitidos (o fotoelectrones) es proporcional a la energía de los fotones con que se excitan. Esto cumple con la ecuación de Einstein del efecto fotoeléctrico:

$$E_B = h\nu - KE \quad (3.6)$$

Donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X y KE es la energía cinética del electrón emitido.

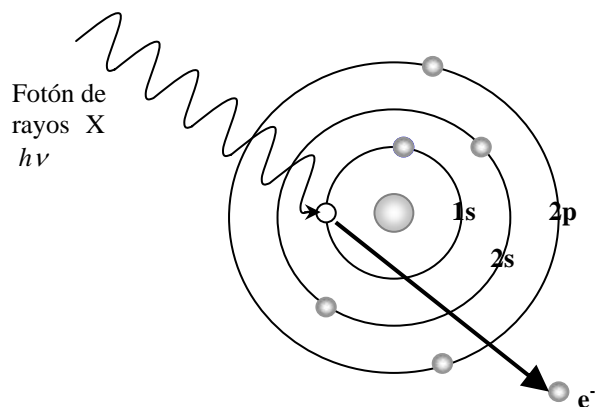


Fig. 3.3 Principio de operación de XPS.

La emisión del electrón interno produce un reajuste dentro del átomo, haciendo que un electrón de alguna capa más energética ocupe el lugar interno que dejó vacío el electrón emitido. Como este último electrón es de mayor energía, el átomo la puede liberar transfiriéndola a un electrón de la capa externa y provocando que éste último también sea emitido. A este electrón se le conoce como electrón Auger o secundario. Otro proceso por el cual el átomo puede liberar esa energía después del reajuste es emitiendo un fotón de rayos X. Este proceso se llama fluorescencia.

En un espectro de XPS pueden observarse ligeros corrimientos de las energías de enlace que están asociados a los enlaces iónicos o covalentes entre los átomos. Por ello permite conocer el ambiente químico de las especies involucradas.

Las mediciones de XPS se llevaron a cabo en un sistema de ultra alto vacío (UHV) VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000 con un detector analizador CLAM4 MCD. La fuente de rayos X utilizada fue Mg $K\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) con una intensidad del haz de 20 mA y un ánodo polarizado a 15 kV. El haz incidente de rayos X formó un ángulo de 55° respecto a la normal a la superficie y los espectros fueron adquiridos con un paso de energía constante de $E_0 = 20$ eV. El análisis de los espectros se realizó mediante el software SDPv4.1® y se usaron los factores de sensibilidad de Scofield. La presión en la cámara se mantuvo con un valor constante de 1×10^{-8} mbar durante las mediciones.

3.1.1.5 Difracción de Rayos X

Para analizar un material por esta técnica, se requiere una fuente de rayos X con energías entre 1 y 120 keV, ya que las longitudes de onda de los fotones de esta energía son comparables con las distancias interatómicas. Esto la hace una técnica adecuada para estudiar el arreglo estructural de los átomos y moléculas en una gran cantidad de materiales.

Los rayos X se producen generalmente en tubos de rayos X o por radiación sincrotrónica. Los equipos convencionales de laboratorio utilizan tubos de rayos X. En ellos los rayos X son generados cuando un haz de electrones, acelerado a través de una diferencia de potencial, bombardea un blanco. Cuando los electrones chocan con los átomos del blanco, se emite un espectro continuo de rayos X. Los electrones de alta energía también expulsan electrones de las capas internas de los átomos a través del proceso de ionización. Cuando un electrón libre llena la capa se emite un fotón de rayos X con la energía característica del material que forma el blanco. El blanco más común es el de cobre, cuya emisión está formada por un doblete (K_{α} y K_{β}).

Los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron con un difractómetro Siemens D-500 usando la longitud de onda del Cu K_{α} (0.154056 nm). En muestras seleccionadas se obtuvieron espectros de difracción con tiempo de integración de 14 horas, para asegurar un barrido suficientemente fino y poder detectar cualquier indicio de cristalinidad.

3.1.2. *Caracterización eléctrica*

Para evaluar las propiedades eléctricas de un material pueden hacerse distintos tipos de mediciones. Este trabajo se enfoca en la medición de las características de corriente-voltaje (I-V) y capacitancia-voltaje (C-V). Para estudiar estas propiedades se estudiaron dos tipos de estructuras: a) estructuras metal-aislante-metal (MIM) y b) estructuras metal-óxido-semiconductor (MOS).

Las estructuras MIM se elaboraron usando substratos de vidrio con un recubrimiento conductor transparente (CCT). Sobre éste se deposita la película aislante dejando una pequeña sección sin depositar, área que ocupará uno de los electrodos. Posteriormente se colocan los electrodos mediante la evaporación térmica de aluminio (un electrodo queda sobre la película y el otro sobre el CCT), como se indica en la figura 3.4 (a). Por otro lado, para la elaboración de estructuras MOS se emplean substratos de silicio cristalino de baja resistividad. Sobre este tipo de substratos se deposita la película del material a estudiar. El contacto eléctrico se forma por medio de la evaporación térmica de aluminio en forma de puntos que funcionan como electrodos, como está representado en la figura 3.4 (b).

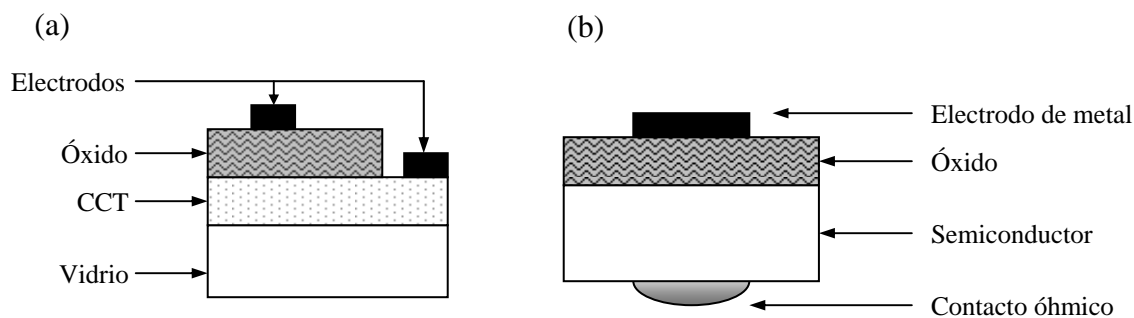


Fig. 3.4 Esquema de (a) estructura MIM y (b) estructura MOS.

Para medir las características corriente-voltaje se utilizó un sistema automatizado mediante una interfaz IEEE 488 (GPIB) que controla tanto una fuente de voltaje DC (Keithley K-230) como un picoamperímetro (Keithley K-485). La adquisición de datos para I-V se realizó mediante un programa elaborado por el Dr. J. Fandiño [Fandiño, 2005] en el software LabView® para Windows, con el cual se almacenan los datos en la PC para su procesamiento. La medición consiste en aplicar una rampa de voltaje y medir la corriente que pasa por el dispositivo. Con las mediciones I-V se determina el voltaje de ruptura dieléctrica del material y la corriente de fuga. Además es posible conocer si existe atrapamiento de carga dentro del dieléctrico e inyección prematura de carga en los electrodos. Las mediciones de I-V se realizan de manera similar para los dos tipos de estructuras.

La medición de la capacitancia en estructuras MIM se realizó mediante un puente de impedancias GenRad 1657 RLC a 1 kHz de frecuencia, con el que se obtuvo el valor de C . El puente de impedancias es un aparato de medida que aplica un voltaje alterno de amplitud constante y de una frecuencia preseleccionada y mide las componentes de la corriente en fase y en cuadratura con el voltaje de la señal aplicada. En el modo de medida de capacidad C , el puente de impedancias presenta el resultado de la medida identificando la admitancia con la del modelo teórico. A partir de estos valores deduce el valor de la capacitancia del dispositivo.

En el caso de las estructuras MOS, se efectuaron mediciones de capacitancia como función del voltaje aplicado (C-V). Esto se realizó mediante un sistema formado por una fuente de voltaje DC (Keithley K-230), un analizador de capacitancia cuasiestática (K-595) y un analizador de capacitancia de alta frecuencia (K-590), todos ellos operados desde una PC con un software (propio del equipo) que adquiere y analiza los datos. Este sistema permite obtener mediciones simultáneas de la capacitancia a alta frecuencia y la capacitancia cuasiestática en un intervalo de -20 a $+20$ V.

El método de mediciones C-V consiste en aplicar un campo eléctrico en corriente directa entre el electrodo metálico sobre el óxido y el substrato de silicio. Para un valor dado de este campo se produce una distribución de carga definida en el sistema MOS. La capacitancia diferencial de la región de carga espacial del silicio se mide superponiendo un pequeño voltaje ac en la señal dc. Así se determina la capacitancia diferencial como función del campo aplicado dc. La curva C-V obtenida se analiza de acuerdo con varios procedimientos según la información que se desee obtener.

Con las mediciones de C-V, se calcula la constante dieléctrica del material (tomando C_h en la región de acumulación), la densidad de estados en la interfaz dieléctrico/silicio D_{it} y el voltaje de banda plana [Nicollian, 1982].

3.2. Técnica de depósito: Rocío pirolítico ultrasónico

3.2.1. Descripción de la técnica

La técnica de rocío pirolítico ha sido muy usada durante las últimas tres décadas para producir diversos materiales en película delgada. Esto se debe al interés tanto científico como industrial de tener una técnica confiable y de bajo costo para producir películas delgadas de materiales diversos. La sencillez del aparato y el bajo costo de producción son quizás los puntos más atractivos de la técnica, pero no los únicos. Este método se ha empleado para producir películas densas, películas porosas, materiales en polvo, películas multicapas y ha sido especialmente exitoso para producir óxidos metálicos de muy alta calidad, como son SnO_2 , Al_2O_3 , ZnO e incluso materiales cerámicos y películas superconductoras.

La técnica consiste en formar pequeñas gotas de una solución que contiene los materiales precursores para producir el depósito. Las gotas producidas son conducidas mediante un gas de arrastre hacia un substrato caliente, donde se forma la película (Fig. 3.5). Existen varias versiones de esta técnica, cuya diferencia radica principalmente en la forma de producir las gotitas de la solución a rociar. Algunas de ellas son la nebulización ultrasónica, la neumática, la electrostática y el rocío pirolítico por descarga corona, entre otras [Patil, 1999; Perednis, 2005].

Particularmente en el rocío pirolítico ultrasónico, la producción de rocío se realiza mediante una fuente de ultrasonido de alta frecuencia (en el intervalo de 100 kHz a 10 MHz), que al ser dirigida a una interfaz líquido-gas produce un geiser en la superficie. Este es acompañado por la generación de rocío debido a las vibraciones en la superficie del líquido. La cantidad de rocío que se produce es función de la intensidad acústica y de ciertas propiedades físicas del líquido, como la viscosidad, la tensión superficial y la presión de vapor [Langlet, 1993].

El proceso de rocío pirolítico ofrece muchas ventajas en la síntesis de materiales. La razón principal se debe a la simplicidad del método. Además se ha demostrado que se pueden

producir óxidos metálicos complejos homogéneos y de buena calidad. Esta técnica permite la generación de partículas de igual composición química ya que los precursores están presentes con la misma estequiometría en cada gota producida [Kodas, 1999].

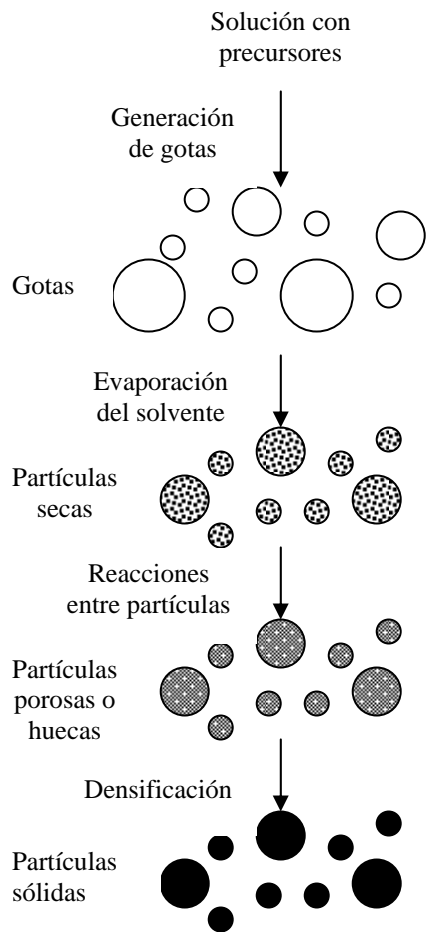


Fig. 3.5. Representación esquemática de los pasos que ocurren en el proceso de rocío pirolítico.

Los parámetros a variar en esta técnica de depósito son la temperatura del sustrato, las tasas de flujo de gas portador y de gas director, el tiempo de depósito y la solución a rociar (que comprende tanto a los solventes como a los solutos).

La solución debe estar en una molaridad apropiada. Si ésta es muy pequeña (menor a 10^{-2} mol/l), la cinética de depósito se hace muy lenta y si es muy grande (decenas de mol/litro), la solución se hace muy viscosa, reduciendo la eficiencia de atomización [Langlet, 1993].

Por otro lado, debe haber buena compatibilidad entre el solvente y el soluto, así como estabilidad de la solución a temperatura ambiente para permitir que el rocío sea transportado sin descomposición. Además, la temperatura de evaporación del solvente debe ser relativamente baja comparada con la temperatura de pirólisis, para asegurar una reacción química en fase vapor.

La temperatura es quizá el parámetro más importante de la técnica, pues está involucrada en la evaporación del solvente, el impacto de las gotas sobre el sustrato y la descomposición de los materiales precursores. Como consecuencia, la temperatura determina la morfología, las propiedades y la calidad de las películas formadas. Por ejemplo, aumentando la temperatura se puede pasar de una película con fracturas a una película con microestructura porosa, o bien, controlando la temperatura se pueden modificar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas.

Pueden ocurrir diferentes procesos según sea la temperatura del sustrato (T_s), que a saber son:

- a) Si T_s es baja, las gotas de rocío pueden caer sobre la superficie del sustrato caliente donde el solvente se evapora y una fracción de las sales reacciona químicamente.
- b) Si T_s es media, una parte del solvente se evapora en su trayectoria hacia la superficie caliente. Sin embargo, la temperatura no es lo suficientemente alta como para descomponer las moléculas de las sales de partida. Una fracción mayor de éstas reacciona químicamente al llegar a la superficie.
- c) Si T_s es alta, el solvente se evapora en su trayectoria hacia la superficie caliente y las sales de partida experimentan una descomposición química. Los vapores se difunden hacia el sustrato caliente donde se realiza una reacción química gas-sólido, obteniendo el depósito del compuesto deseado.
- d) Si T_s es demasiado alta, las especies generadas reaccionan químicamente en la fase de vapor antes de llegar al sustrato, por lo que el depósito es un polvo fino del compuesto deseado.

El caso ideal corresponde al descrito en c), pues éste es un proceso de depósito de vapores químicos con el que se obtiene una película uniforme y con buena calidad óptica.

En esta técnica es necesario utilizar flujos de gas para dirigir el rocío hacia el lugar deseado. El gas de transporte (o gas portador) se usa para llevar las gotas de rocío producidas por el haz ultrasónico hacia la cámara de reacción. La tasa de flujo de gas portador establece la cantidad de solución que llega al substrato. Por otro lado, en la cámara de reacción se inyecta un gas (gas director) que establece un patrón de flujo en el transporte de las gotas de rocío hacia la superficie caliente del substrato (Fig. 3.6). La versión de rocío pirolítico ultrasónico tiene la ventaja de que la tasa del flujo de gas director es independiente a la tasa de flujo de gas portador, lo que no ocurre en la versión neumática.

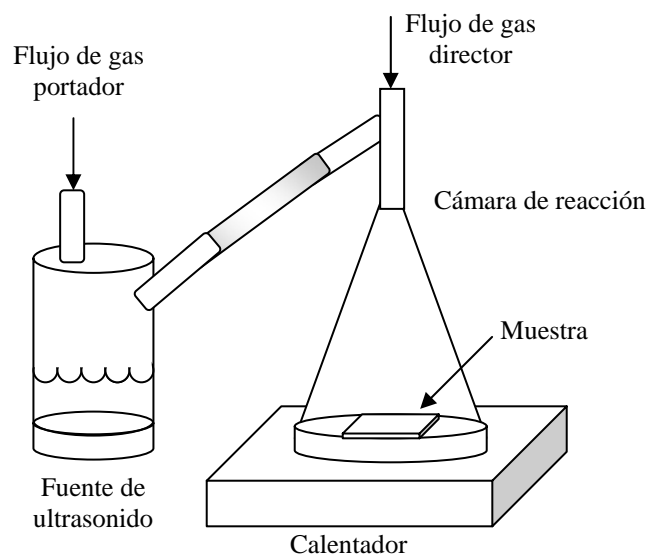


Fig. 3.6 Configuración del aparato de rocío pirolítico ultrasónico.

3.2.2. Preparación de muestras

Se depositaron películas de óxido de zirconio-aluminio por el proceso de rocío pirolítico ultrasónico. Para preparar las soluciones de partida se utilizaron sales de acetyl acetato de

zirconio (ZrAAc abreviación de la fórmula química $Zr(C_5H_7O_2)_4$) y acetyl acetato de aluminio (AlAAc, cuya fórmula química es $Al(C_5H_7O_2)_3$). Ambos son compuestos organometálicos no tóxicos cuyos puntos de fusión son relativamente bajos (172 y 190 °C, respectivamente). El disolvente utilizado fue metanol, ya que las sales anteriores son fácilmente solubles en él y además se evapora a temperaturas no muy elevadas, lo cual es importante durante el proceso de depósito. Se estableció una molaridad de 0.025 M de ZrAAc para todos los depósitos realizados y la concentración de AlAAc fue un parámetro a estudiar. En la mayoría de los casos se utilizó el 5% atómico de AlAAc en la solución para depositar las películas. No fue necesario añadir ácido acético a la solución, ya que ésta se mostró completamente transparente.

Se utilizaron diferentes sustratos para depositar las películas dependiendo del tipo de caracterización. Así, se emplearon sustratos de vidrio Pyrex, para mediciones de espesor con el perfilómetro; sustratos de cuarzo para estudios de difracción de rayos X; vidrio Corning 7059 cubiertos con una capa conductora transparente para la caracterización eléctrica de estructuras MIM; obleas de silicio cristalino (100) tipo n con resistividad eléctrica de 200 Ωcm para estudios de infrarrojo, elipsometría y XPS.

La limpieza de los tres primeros tipos de sustratos se realizó en un baño ultrasónico con tricloroetileno, en seguida acetona y finalmente metanol. Este procedimiento deja a los sustratos libres de grasa e impurezas del ambiente. Para la limpieza de los sustratos de silicio se utiliza solución P que es una mezcla de H_2O (300 ml), HF (15 ml), y HNO_3 (10 ml). Esta solución remueve el óxido nativo que se forma en la superficie de las obleas.

Para la elaboración de estructuras metal-óxido-semiconductor (MOS) se emplearon sustratos de silicio cristalino tipo n de baja resistividad (2 Ωcm). Para este tipo de estructuras es necesaria una limpieza especial que remueva tanto residuos orgánicos como sales y polvo. Por ello se siguió el procedimiento RCA, que es el procedimiento estándar usado en la industria microelectrónica para limpiar este tipo de sustratos. Este procedimiento consta de tres pasos básicos consecutivos, que son:

1. Limpieza orgánica. Remueve contaminantes orgánicos insolubles con una solución 5:1:1 de $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}$.
2. Remoción del óxido nativo. Sobre la superficie del silicio se forma una capa de óxido de silicio que es necesario remover, así como contaminantes metálicos que pueden acumularse en el primer paso. Esto se logra con una solución de $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}$ a una concentración de 50:1.
3. Limpieza iónica. En este paso se remueven los metales pesados y los iones metálicos usando una solución 6:1:1 de $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$.

El proceso de limpieza RCA no ataca al silicio y fue diseñado también para prevenir la reimplantación de los contaminantes metálicos que se quedan en la solución. Al final del proceso la superficie especular del silicio queda sin residuos.

4. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los experimentos realizados durante las diferentes etapas del trabajo de investigación.

En la primera etapa del trabajo, los experimentos se enfocaron a la obtención de películas de ZrAlO mediante rocío pirolítico ultrasónico. Se determinaron los parámetros óptimos de depósito y se estudiaron sus propiedades microestructurales como función de dichos parámetros [Bizarro, 2005; Bizarro 2006 a]. Se elaboraron estructuras MOM con algunas muestras, seleccionadas según sus características estructurales, y se observó su comportamiento eléctrico con mediciones de corriente-voltaje.

Posteriormente, se incorporaron las películas de ZrAlO en dispositivos MOS y se evaluaron sus propiedades eléctricas. Como se expuso anteriormente, la calidad de las interfaces en estructuras MOS juegan un papel importante en la respuesta del dispositivo. Por este motivo, se realizó un estudio de las interfaces formadas por la película aislante con el sustrato de silicio cristalino. Este estudio permitió entender mejor el comportamiento del ZrAlO en estructuras MOS. Adicionalmente, se efectuaron tratamientos térmicos postdepósito para mejorar las características de las estructuras MOS [Bizarro, 2006 b].

Finalmente, se aplicó el material ZrAlO como dieléctrico en dispositivos electroluminiscentes con estructura MISIM, pues el material obtenido satisface las condiciones necesarias para un buen aislante en este tipo de aplicaciones.

4.1. Obtención de películas de ZrAlO

Para encontrar las condiciones óptimas de depósito de películas de ZrAlO se variaron diferentes parámetros, como la composición de la solución de partida, la temperatura del sustrato (T_s), la tasa de flujo de gas portador (F_{gp}) y el volumen de agua agregado a la solución inicial (V_w). De este modo se estudió el efecto de cada parámetro en las propiedades del material obtenido.

4.1.1 Variación de la composición de la solución

Se utilizó una solución inicial de 0.025 M de ZrAAc disuelto en metanol. A esta solución se agregaron diferentes cantidades de AlAAc para formar soluciones con diferente composición de aluminio respecto a zirconio $(Al/Zr)_s$, como se muestra en la tabla 4.1. La temperatura del substrato se mantuvo fija a 475°C y la tasa de flujo de gas portador a 3.0 l/min.

Tabla 4.1 Composición la solución de partida

Muestra	$(Al/Zr)_s$
AZU1	0.0
AZU2	0.0125
AZU3	0.025
AZU4	0.05
AZU5	0.075
AZU6	0.10
AZU7	0.15
AZU8	0.20
AZU9	0.25
AZU10	0.30

El espesor de las películas se obtuvo mediante elipsometría y perfilometría. Ambas técnicas arrojaron resultados similares. Con el espesor y el tiempo de depósito se calculó la tasa de depósito (R_d) y se observó que ésta aumenta casi linealmente con $(Al/Zr)_s$, como se muestra en la figura 4.1. Cuando $(Al/Zr)_s = 0$, R_d tiene un valor de 14 nm/min, que se debe al depósito de óxido de zirconio. Para el valor más alto de $(Al/Zr)_s = 0.3$, con una solución 0.0325 M de los materiales fuente, R_d alcanza más del doble del valor inicial. Esto indica que la tasa de oxidación del aluminio en aire, es mayor a la tasa de oxidación del zirconio para la temperatura usada. Por otro lado, el índice de refracción se mantuvo alrededor de 1.85 para todos los valores de $(Al/Zr)_s$. Estos valores están entre los valores que se obtienen para el Al_2O_3 que es de 1.635 [Ortiz, 2002] y de ~2.1 para el ZrO_2 [Ortiz, 2005] depositados por la misma técnica.

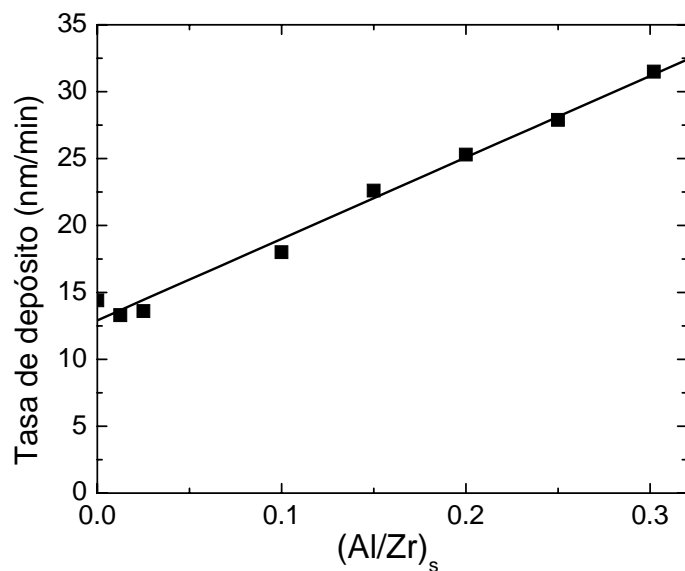


Fig. 4.1 Aumento lineal de la tasa de depósito con $(Al/Zr)_s$.

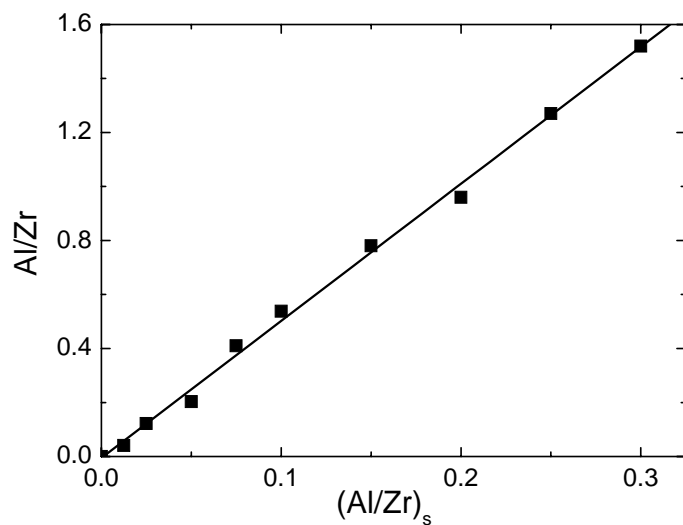


Fig. 4.2 Cambio de la composición de la película como función de la solución inicial.

Se comparó la composición de la solución de partida con la composición de la película. Esto se hizo midiendo los espectros de XPS para cada muestra. A partir de las concentraciones elementales obtenidas por XPS se calculó el cociente de la cantidad de aluminio entre la cantidad de zirconio en la película, Al/Zr . Este cociente es útil para ver la tendencia que sigue la composición de las películas como función de diversos parámetros. La dependencia de Al/Zr como función de $(Al/Zr)_s$ se muestra en la figura

4.2, en donde se observa un comportamiento lineal en el intervalo estudiado. Es preciso notar que para $(Al/Zr)_s = 0.3$ el cociente Al/Zr toma un valor de 1.52, el cual es cinco veces más grande que la concentración de la solución. Esto muestra una vez más que la oxidación del aluminio se lleva a cabo más rápidamente que la del zirconio. Sin embargo esto no indica que la tasa de oxidación del zirconio ni el zirconio incorporado en la película disminuyan. La concentración de la sal fuente del zirconio es constante en la solución de partida en todos los casos, y el número de radicales Zr-O incorporados en la película debe ser constante. Si la tasa de oxidación del aluminio es mayor que la del zirconio, entonces más radicales Al-O deben incorporarse en las películas, aumentando así el valor de Al/Zr y de R_d .

Se analizaron los espectros de XPS de este bloque de muestras. En la figura 4.3 se muestran las líneas normalizadas de los fotoelectrones de las capas internas del Al 2p (Fig. 4.3a) del Zr 3d (Fig. 4.3b), y del O 1s (Fig. 4.3c). Los espectros de fotoemisión corresponden a las muestras preparadas con $(Al/Zr)_s$ igual a 0.0, 0.025, 0.075, 0.15 y 0.25 (muestras AZU1, 3, 5, 7 y 9). En la Fig. 4.3a se observa que el pico del nivel del Al 2p aumenta cuando $(Al/Zr)_s$ aumenta. El máximo de estos picos se encuentra a 74.3 eV. Este valor y la simetría del pico indican que corresponde al aluminio completamente oxidado (Al^{+3}) [Cho, 2002]. Sin embargo, cuando los átomos de aluminio se incorporan al compuesto de óxido de zirconio-aluminio, la posición del pico Al 2p muestra un ligero corrimiento hacia menores energías de enlace en comparación con lo reportado para el óxido de aluminio (74.9 eV) [Renault, 2002]. El pequeño corrimiento observado en este caso indica que los átomos de aluminio se incorporan al óxido ternario con el zirconio. Por otra parte, el pico principal del nivel Zr 3d en la figura 4.3b, se corre desde 183.3 eV hasta 182.5 eV al aumentar $(Al/Zr)_s$. Está reportado que el valor del pico Zr 3d para el zirconio completamente oxidado se localiza en 183.44 eV [Dey, 2003]. En este caso se obtuvo el valor de 183.3 eV para la muestra sin aluminio en la solución de partida, por lo que puede considerarse que esta película está formada por óxido de zirconio estequiométrico. El doblete Zr 3d se corre hacia energías menores al aumentar la concentración de aluminio en las películas. La posición del máximo de la línea espectral tiene un valor de 182.5 eV para la muestra con mayor concentración de aluminio. Esta disminución de la energía de amarre puede deberse a la generación de enlaces Zr-O-Al al aumentar el número de átomos de aluminio incorporados en la

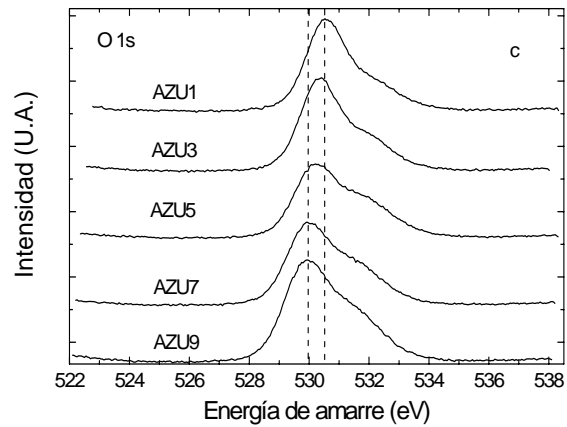
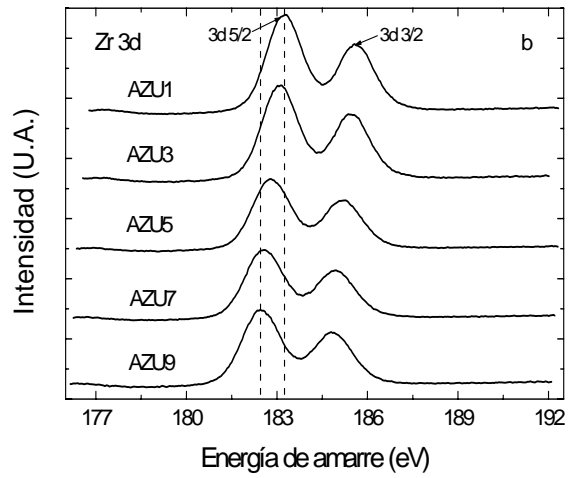
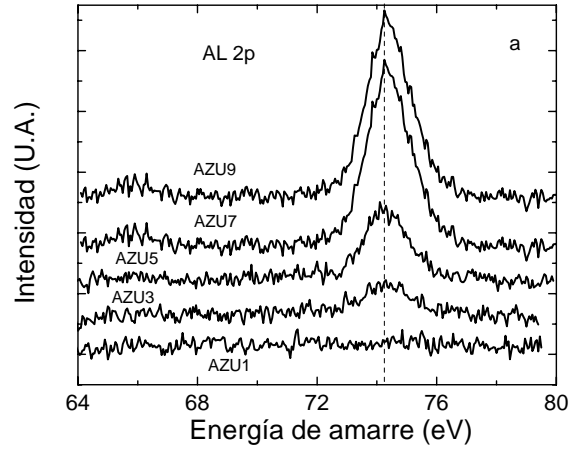


Fig. 4.3 Espectros de XPS para los picos de a) Al 2p, b) Zr 3d, c) O 1s de muestras preparadas con diferentes concentraciones.

película. Se ha observado un corrimiento similar en películas recocidas de óxido de zirconio-aluminio preparadas por sputtering [Guittet, 2001]. El pico O 1s presenta un corrimiento parecido al del Zr 3d hacia menores energías de enlace, como se muestra en la figura 4.3c. El corrimiento va de 530.6 eV hasta 530.0 eV cuando aumenta $(Al/Zr)_s$. El primer valor se asocia con el oxígeno formando enlaces Zr-O, como es el caso para la muestra sin aluminio en la solución de partida. Para la muestra con el valor más alto del cociente $(Al/Zr)_s$, la posición del pico se corre a menores energías. Este ligero corrimiento podría deberse a la formación de enlaces Al-O además de los enlaces Zr-O. La existencia de ambos tipos de enlaces da lugar a la estructura de la línea espectral que puede definirse por el hombro del lado de las energías más altas. Esta línea está formada por dos contribuciones, una debida a los enlaces Zr-O en la región de bajas energías y la otra debida a enlaces Al-O en la región de energías de enlace altas, como ha sido reportado anteriormente [Cho, 2002]. También se puede observar que el hombro aumenta su magnitud cuando aumenta la concentración de aluminio en la solución. Este efecto se explica considerando que para valores altos de $(Al/Zr)_s$ la concentración de átomos de aluminio incorporados en la película es alta, dando como resultado un número mayor de enlaces de Al-O.

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo para estas muestras (no mostrados), sin embargo, no se observaron los picos o bandas asociadas con el Al_2O_3 o con el ZrO_2 , lo cual permite inferir que no hay fases separadas de estos dos óxidos en la película o si las hay están en una proporción menor al 1%, que es el límite de detección de la técnica.

Dadas las características obtenidas al variar la composición de la solución, se eligió la concentración de $(Al/Zr)_s=0.05$, ya que en la película se obtiene el 20% de aluminio incorporado aproximadamente. Con este porcentaje de aluminio en la película, la tasa de depósito es baja, lo que ayuda a tener películas densas. Por otro lado sigue siendo un valor relativamente bajo comparado con la cantidad de zirconio, por lo que se espera un comportamiento eléctrico más semejante al del zirconio.

4.1.2 Variación de la temperatura del sustrato

Se depositaron películas de $ZrAlO$ variando la temperatura del sustrato. En estos experimentos se utilizó una solución de 0.025 M de $ZrAAc$ disuelto en metanol y se

eligió una concentración de aluminio del 5%, pues como se vio en la sección anterior, para esa concentración de aluminio en solución se obtiene aproximadamente el 20% de aluminio en la película, con el que se espera estabilizar la fase amorfa del zirconio. Se varió la temperatura de 375 a 525 °C en intervalos de 25°C, como se indica en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Temperaturas de depósito

Muestra	Ts (°C)
AZU11	375
AZU12	400
AZU13	425
AZU14	450
AZU15	475
AZU16	500
AZU17	525

Se midieron los espesores de las películas mediante perfilometría y elipsometría. Los valores obtenidos fueron de 103.4 nm para la temperatura más baja y 60 nm para la más alta. Se calculó la tasa de depósito (R_d), cuya dependencia con la temperatura se muestra en la figura 4.4.

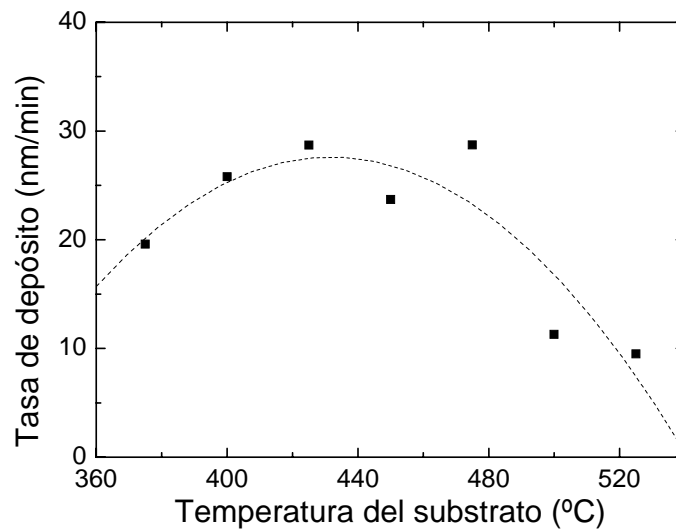


Fig. 4.4 Dependencia de la tasa de depósito de películas de ZrAlO con la temperatura.

La tasa de depósito presenta un máximo alrededor de los 425 °C. A temperaturas altas R_d disminuye. Este comportamiento se asocia con una mejor descomposición de los materiales fuente a temperaturas altas y con la remoción de especies adsorbidas en el substrato caliente. Por otro lado, los espectros de XPS revelaron que a temperaturas bajas hay mayor concentración de carbono en las películas, pero disminuye de un 20 a un 8% al aumentar la temperatura de depósito. Esto puede deberse a que la tasa de descomposición de los radicales orgánicos provenientes de los materiales fuente depende de la temperatura, por lo que si T_s aumenta, los radicales orgánicos se descomponen más rápidamente y generan mayor número de radicales metálicos. Esto da como resultado un incremento en la tasa de oxidación de los radicales metálicos durante la formación de la película.

Se calculó el cociente Al/Zr, el cual tiende a aumentar con la temperatura, como se muestra en la figura 4.5. Por otro lado, el índice de refracción (n) medido resultó prácticamente independiente de la temperatura del substrato, como se muestra en la figura 4.6 y toma valores alrededor de 1.9. Este valor se encuentra nuevamente entre aquel del Al_2O_3 y del ZrO_2 . Tomando en cuenta que la razón Al/Zr aumenta con la temperatura, podría esperarse que los valores de n disminuyeran por la influencia del

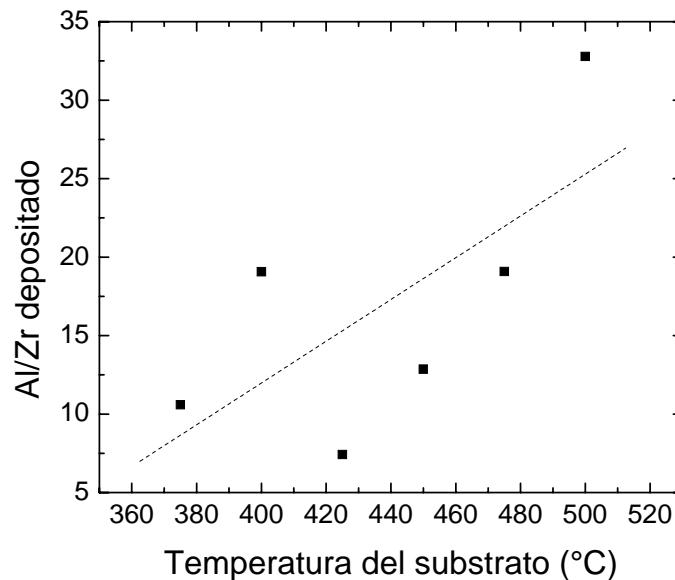


Fig. 4.5 Cambio de la composición de las películas como función de la temperatura.

aluminio, pero la tendencia es a mantenerse constante. Esto se explica considerando dos fenómenos. Uno asociado con la incorporación de radicales orgánicos a T_s bajas, que no permiten que n aumente. Y por otra parte, a T_s alta hay una disminución de radicales orgánicos incorporados que permitiría obtener valores de n más grandes, pero esa disminución está acompañada por un aumento en la incorporación de aluminio, lo que contrarresta el crecimiento de n , haciendo que su valor se mantenga casi constante. También es posible que exista un efecto de densificación de las películas depositadas a temperaturas mayores.

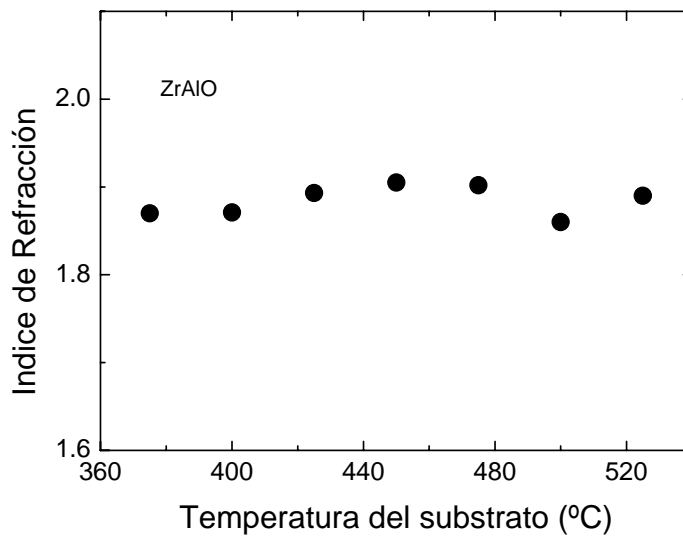


Fig. 4.6 Índice de refracción como función de la temperatura del sustrato.

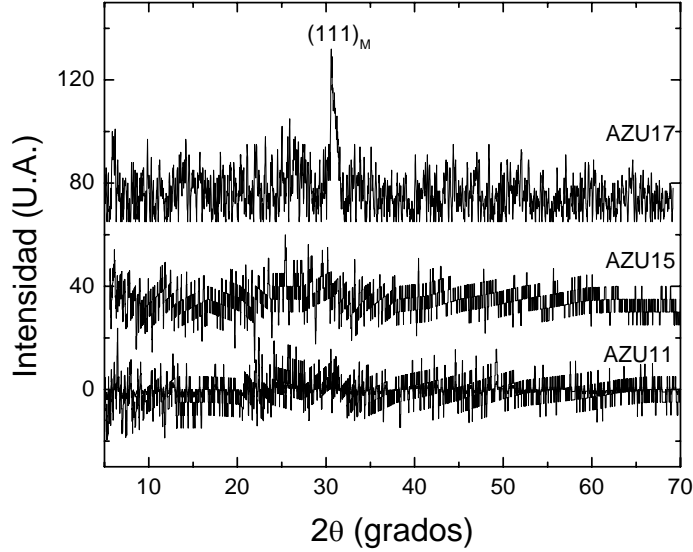


Fig. 4.7 Difracción de rayos X para muestras con diferentes temperaturas: AZU11 depositada a 375 °C, AZU15 a 475 °C y AZU17 a 525 °C.

Se midieron los espectros de difracción de rayos X para este conjunto de muestras y se obtuvo que para las muestras depositadas a temperaturas de sustrato entre 375 y 500 °C, se mantiene la estructura amorfa. Mientras que para la película depositada a 525°C el material comienza a cristalizar. En la figura 4.7 se puede observar una comparación de 3 muestras con diferentes temperaturas de sustrato (AZU11 con $T_s=375^\circ\text{C}$, AZU15 con $T_s=475$ y AZU17 con $T_s=525^\circ\text{C}$). La muestra AZU17 presenta un pico localizado en 31.5° , asociado con la difracción del plano (111) del ZrO_2 en su fase monoclinica [JCPDS no.37-1484]. A pesar de que la cantidad de aluminio incorporado en la película tiende a aumentar conforme se eleva la temperatura de sustrato, la razón Al/Zr no llega a ser tan grande como para evitar la cristalización del ZrO_2 . Este resultado establece una temperatura máxima de depósito de 500 °C, con la cual se garantiza la amorficidad del óxido de zirconio-aluminio, para la solución usada. La amorficidad del material podría mantenerse a temperaturas más altas si se incorpora mayor cantidad de aluminio en las películas. Sin embargo, en este trabajo se desea mantener la tasa Al/Zr relativamente baja para no demeritar las propiedades del ZrO_2 .

4.1.3 Variación de la tasa de flujo de gas portador

El siguiente parámetro que se varió fue la tasa de flujo de gas portador (F_{gp}). La solución utilizada fue igual a la del caso anterior (sección 4.1.2) y se fijó la temperatura de depósito en 475°C , ya que a esta temperatura se garantiza una buena descomposición de los reactivos y no es lo suficientemente alta como para inducir cristalización. Los valores de la tasa de flujo de gas que se estudiaron fueron: 2.0, 2.5, 3.0 y 3.5 l/min (Tabla 4.3).

Tabla 4.3 Tasas de flujo de gas portador

Muestra	F_{gp} (l/min)
AZU18	2.0
AZU19	2.5
AZU20	3.0
AZU21	3.5

La tasa de depósito como función de F_{gp} se muestra en la figura 4.8 Como se aprecia en la gráfica, R_d aumenta con F_{gp} en una relación casi lineal. Este comportamiento se debe a que la tasa de flujo de gas portador es el parámetro que controla la cantidad de masa que llega a la superficie del sustrato para una tasa constante de generación de gotas de solución. La tendencia lineal indica que el proceso de descomposición de los materiales fuente y las reacciones químicas que generan la película de óxido de zirconio-aluminio son de primer orden en este intervalo.

Al analizar el cociente Al/Zr como función de F_{gp} , se observa una disminución exponencial, como se muestra en la figura 4.9. El cociente Al/Zr tiene su valor más alto para el valor más pequeño de F_{gp} , esto indica que la tasa de oxidación de los radicales de aluminio producida por el gas portador (aire) es mayor que para los radicales de zirconio. Cuando F_{gp} aumenta, la razón Al/Zr disminuye; en estas condiciones llega más masa a la superficie del sustrato. La tendencia decreciente de Al/Zr se entiende considerando que en la solución de partida la concentración del precursor de zirconio (ZrAAc) es mucho mayor que la concentración del precursor de aluminio (AlAAc) y la oxidación de los radicales de aluminio disminuye porque las siguientes especies químicas llegan mucho más rápido a la superficie del sustrato, dando menos tiempo a

las especies anteriores de oxidarse. Dado el comportamiento de Al/Zr y R_d como función de F_{gp} , puede inferirse que la oxidación del zirconio controla el proceso de depósito, aun cuando la tasa de oxidación de los radicales de aluminio sea mayor.

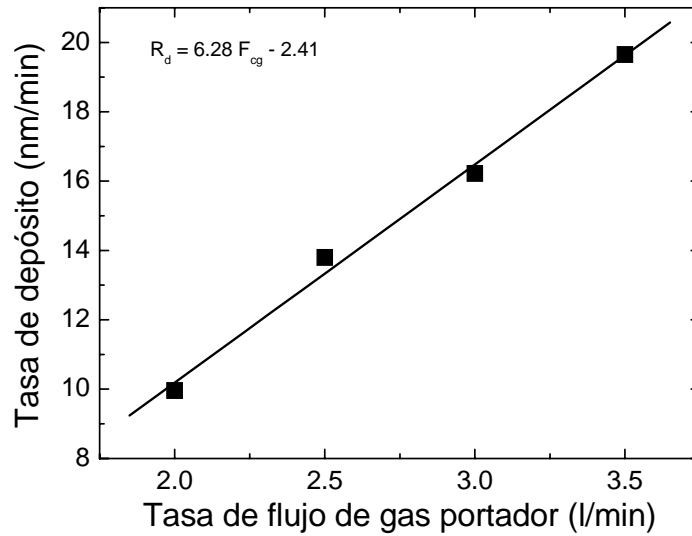


Fig. 4.8 Tasa de depósito como función de F_{gp} .

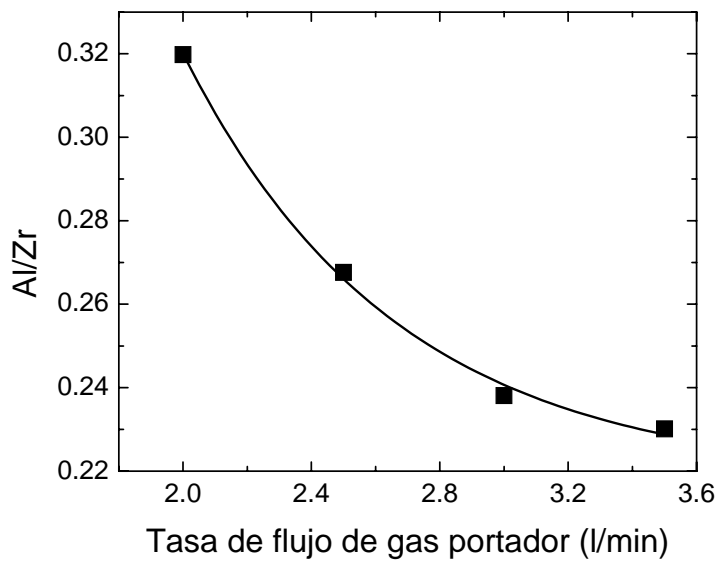


Fig. 4.9 Disminución exponencial del cociente Al/Zr cuando aumenta F_g .

Por otro lado, el índice de refracción aumenta desde 1.81 hasta 1.89 cuando F_{gp} aumenta de 2.0 a 3.5 l/min. Esto se debe nuevamente al cambio de la razón Al/Zr, pues la mayor concentración de zirconio se obtiene a F_{gp} grandes, dando como resultado valores de n mas grandes.

En la figura 4.10 se muestran los espectros de FTIR de las películas depositadas con diferentes tasas de flujo de gas portador. En algunos de estos espectros se observan bandas de absorción pequeñas pero bien definidas. El espectro obtenido para la muestra con menor F_{gp} (AZU18) muestra bandas localizadas en 457 (que corresponde al ZrO_2), 515 (ZrO_2), 582 (Al_2O_3), 649 (ZrO_2 , Al_2O_3) y 762 (ZrO_2) cm^{-1} . Algunas de ellas se atribuyen a modos normales de vibración de los enlaces Zr-O y Al-O. Sin embargo, la posición de estas bandas está muy cercana a las reportadas para los compuestos estequiométricos ZrO_2 (situadas en 745, 620, 530, 490 y 450 cm^{-1}) y Al_2O_3 (localizadas en 640, 575, 432 y 375 cm^{-1}) [Nyquist, 1997; Bentley, 1968]. Las pequeñas diferencias se explican considerando que en las películas depositadas en este trabajo hay enlaces de Zr-O y Al-O y la presencia de ambos tipos de enlaces puede correr la posición de las bandas de absorción, indicando que las películas están formadas por un material ternario $Zr_xAl_yO_z$.

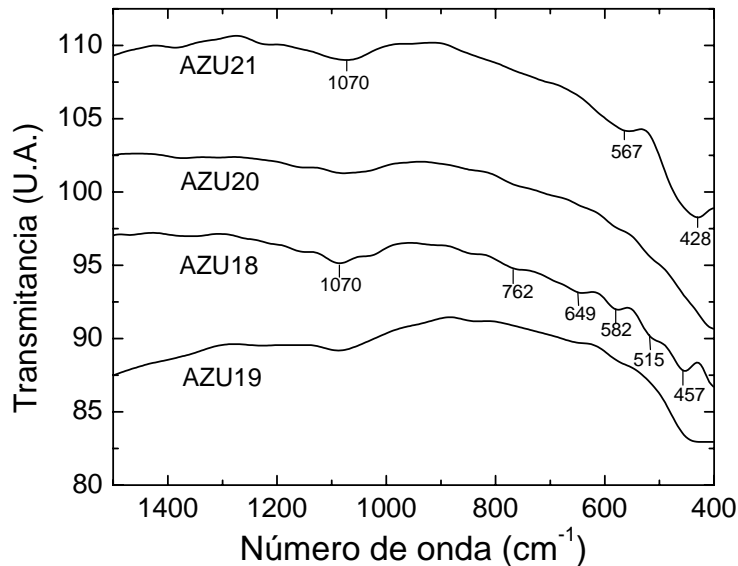


Fig. 4.10 Espectros de infrarrojo de muestras depositadas con diferentes F_{gp} .

El espectro de la película depositada con el flujo de gas más grande (AZU21) muestra dos bandas bien definidas localizadas en 428 y 567 cm^{-1} , que se pueden asociar con modos de vibración de enlaces Al-O. La posición de ambas es cercana a la reportada para el Al_2O_3 (alúmina) [Bentley, 1968]. Por otro lado, los espectros correspondientes a muestras con valores intermedios de F_{gp} , no muestran bandas de absorción evidentes que se puedan relacionar con enlaces Zr-O o Al-O. A pesar de que la concentración de aluminio es relativamente alta en estas muestras (Al/Zr entre 0.22 y 0.32), no se observan segregados de óxido de aluminio u óxido de zirconio dada la ausencia de la banda ancha del Al_2O_3 amorfo [Maruyama, 2002], ni los picos característicos del óxido de zirconio [Pérez-Maqueda, 1997].

En todos los espectros se observan las bandas bien definidas del óxido de silicio en 1070 cm^{-1} y de los grupos O-H en 1630 y 3410 cm^{-1} (no mostrados en la gráfica). El SiO_2 se forma probablemente durante el depósito de la película como una capa interfacial entre el óxido de zirconio-aluminio y el silicio cristalino.

4.1.4 Difracción de rayos X de muestras seleccionadas

Los espectros de difracción de rayos X para muestras con condiciones de depósito seleccionadas, permitieron determinar bajo qué parámetros de depósito se mantiene amorfo el ZrAlO. Estas muestras fueron medidas con un tiempo de integración de 14 horas para poder detectar la presencia de picos muy pequeños. Estos espectros se presentan en la figura 4.11. El espectro de la muestra AZU1, depositada a 475 °C y sin aluminio en la solución presenta picos bien definidos localizados a 31.5, 35.3, 50.7 y 60.3°. El pico en 31.5° está asociado con reflexiones en la familia de planos (111) de la fase monoclinica del ZrO_2 [JCPDS no.37-1484]. Mientras que aquellos localizados en 35.3, 50.7 y 60.3° se deben a reflexiones en los planos (200), (220) y (311) de la fase cúbica del ZrO_2 [JCPDS no. 65-0461]. Estos picos indican que los tamaños de los cristales varían desde 10 hasta 15 nanómetros, calculados mediante la fórmula de Scherrer. La presencia de ambas fases se explica considerando que para esta muestra la razón $(\text{Al/Zr})_s$ es cero, es decir, que no hay aluminio en la solución de rocío. La temperatura del sustrato es relativamente alta para inducir cristalización del ZrO_2 , pero no es suficientemente alta para producir la oxidación completa de los radicales metálicos de zirconio que llegan a la superficie del sustrato.

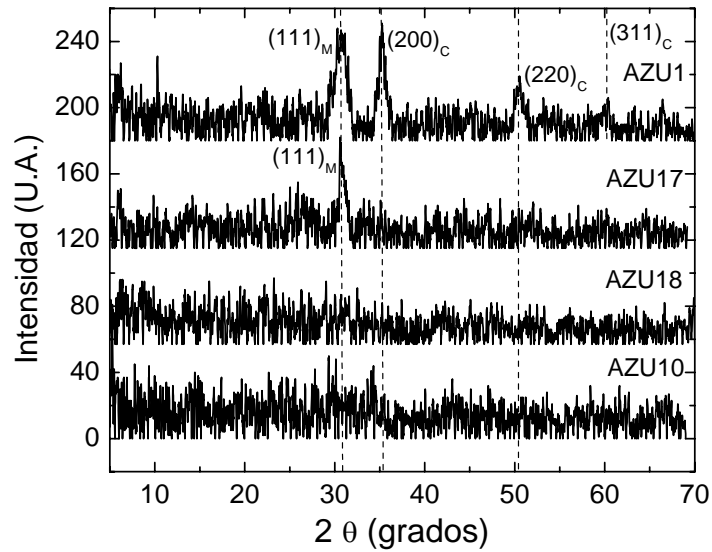


Fig. 4.11 Espectros de difracción de rayos X de muestras seleccionadas.

El espectro de rayos X de la muestra AZU17 correspondiente a la temperatura del substrato más alta estudiada de 525°C, muestra solo un pico localizado a 31.5°, que se relaciona con el depósito de nanocristales de la fase monoclinica del ZrO_2 . A pesar de que esta muestra tiene una concentración de átomos de aluminio relativamente alta ($Al/Zr=0.32$), la temperatura del substrato es suficientemente elevada para inducir una oxidación completa de los radicales de zirconio y la formación de nanocristales de ZrO_2 . Los espectros de difracción de las películas depositadas a 475°C como en caso de la menor tasa de flujo de gas portador (AZU18) y con el valor más alto de $(Al/Zr)_s$ (AZU10), ambos teniendo un valor de Al/Zr alto, no muestran ningún pico que indique fases cristalinas del ZrO_2 o del Al_2O_3 . Dados los valores del cociente Al/Zr para estas muestras, los resultados obtenidos son consistentes con los publicados previamente [Zhao, 2002 a].

4.1.5 Propiedades eléctricas en estructuras MOM

Se seleccionaron algunas condiciones de depósito de las películas de $ZrAlO$ y se elaboraron estructuras metal-aislante-metal (MOM) para medir algunas de sus

propiedades eléctricas. Estas estructuras fueron elaboradas en sustratos de vidrio Corning recubiertos con un contacto conductor transparente (CCT), sobre el cual se depositó la película de ZrAlO. Posteriormente se evaporó aluminio para formar los electrodos. Las mediciones de capacitancia en las estructuras de CCT/ZrAlO/Al permitieron calcular el valor de la constante dieléctrica de muestras preparadas en condiciones seleccionadas. Los resultados se muestran en la tabla 4.4, así como las condiciones de depósito. Como se puede apreciar, la muestra preparada a 400°C (AZU12) fue la de mayor constante dieléctrica de las muestras con aluminio incorporado. Se mencionó anteriormente que la razón Al/Zr aumenta cuando T_s aumenta, entonces para T_s bajas el valor de Al/Zr es relativamente bajo (0.19), indicando que la película depositada tiene una alta concentración de enlaces Zr-O, dando lugar al valor alto de k . Para T_s mas altas (AZU15), el valor de Al/Zr aumenta porque mayor número de radicales de aluminio oxidado se incorporan a la película, disminuyendo así el valor de la constante dieléctrica. Como se muestra en la figura 4.9, la película preparada con la tasa de flujo de gas portador menor (AZU18) tiene un valor de Al/Zr de 0.32, indicando una incorporación alta de radicales Al-O, que originan un valor bajo de k . Sin embargo, para ese valor de F_{gp} puede haber un efecto de densificación de la película, dando lugar a valores relativamente altos de k . La película depositada con mayor $(Al/Zr)_s$ (AZU10) tiene una composición química relativa tal que la concentración de aluminio es mayor que la del zirconio por un factor de 1.52. Este hecho explica el valor tan bajo de la constante dieléctrica (11.84) que es más cercano al valor que se obtiene para el Al_2O_3 (9) preparado por rocío pirolítico [Ortiz, 2000]. Resultados similares se han obtenido en $ZrAlO_x$ depositado por CVD en capas atómicas [Besling, 2002]. Todos los valores calculados de k para estas películas indican que éstas están formadas por un compuesto ternario ZrAlO sin fases separadas de ZrO_2 y Al_2O_3 .

Tabla 4.4 Características de estructuras MOM de CCT/ZrAlO/Al

Muestra	T_s (°C)	F_{gp} (l/min)	F_{gd} (l/min)	$(Al/Zr)_s$	Al/Zr	k
AZU12	400	3.5	1.5	0.05	0.19	20.96
AZU15	475	3.5	1.5	0.05	0.23	13.79
AZU18	475	2.0	1.5	0.05	0.32	16.86
AZU10	475	3.5	1.5	0.30	1.52	11.84

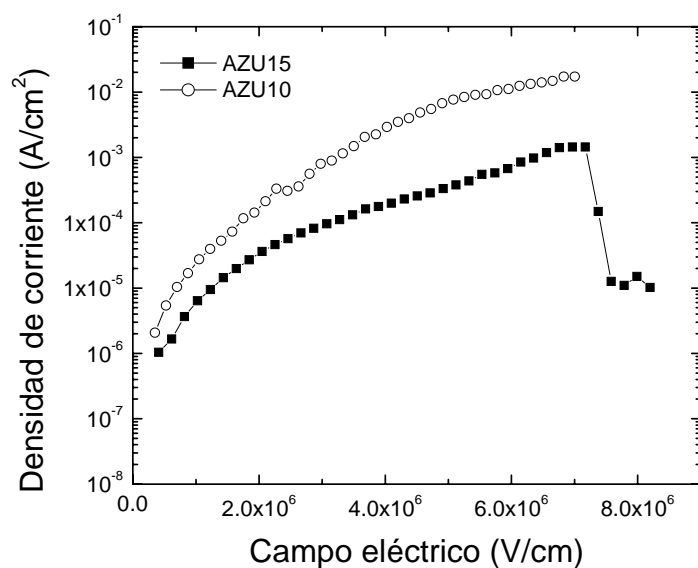


Figura 4.12 Características I-V en estructuras MOM.

De las características I-V se obtuvieron el campo de ruptura dieléctrica y la densidad de corriente que pasa por el dieléctrico. En la figura 4.12 se muestran curvas representativa de estas mediciones. Los valores obtenidos para el campo de ruptura estuvieron entre 5.0 y 7.0 MV/cm, mientras que la densidad de corriente tuvo valores altos, entre 10^{-3} y 10^{-2} A/cm² medidos en el voltaje de ruptura. Por otro lado, se observó un escalón de corriente, lo que indica que hay atrapamiento de carga en el dieléctrico.

Con los resultados presentados hasta este punto, se pueden identificar las condiciones de depósito que llevan a la obtención de las mejores características de las películas de ZrAlO. Entre ellas se pueden destacar la temperatura de depósito de 475 °C y la composición de la solución de partida con una concentración de $(Al/Zr)_s = 0.05$. Estos valores se caracterizan por dar como resultado películas con una incorporación aproximadamente del 20% de aluminio, es decir, $Al/Zr \approx 0.20$. Esta concentración de aluminio es suficiente para mantener la estructura amorfa del material y conservar valores relativamente altos de k . La temperatura de 475 °C está por debajo de la temperatura de cristalización del ZrO₂ y asegura una descomposición completa de las sales de partida, lo que resulta en una mejor oxidación de los radicales metálicos durante el depósito de la película, lográndose una película más densa. Por otro lado, se

observó que la tasa de oxidación del aluminio es mayor que la del zirconio, por lo que los distintos parámetros de depósito influyen en la incorporación de aluminio en las películas.

4.2 Efecto del agua en las propiedades de las películas de ZrAlO

Se ha visto que el agua puede tener un papel importante dentro de las reacciones químicas durante procesos húmedos de depósito, como es el caso del CVD. Además influye en las propiedades del material formado disminuyendo la cantidad de carbono e incluso logrando una mejor oxidación de elementos metálicos en procesos a baja temperatura [Nasibulin, 2005]. Por esta razón se estudió el efecto que produce el agua, al ser agregada en pequeñas cantidades a la solución de partida, en las propiedades de las películas de ZrAlO.

4.2.1 Características de las muestras preparadas con agua

Se preparó la solución con acetilacetato de zirconio a 0.025M y 5% atómico de acetilacetato de aluminio, teniendo un cociente de los productos en solución (Al/Zr)_s igual a 0.05. El disolvente usado fue metanol como en la sección anterior. Utilizando esta solución como base, se prepararon soluciones adicionales agregando diferentes volúmenes de agua (V_w) de acuerdo con la tabla 4.5. Los parámetros de depósito se mantuvieron fijos: $T_s=475^\circ\text{C}$, $F_{gp}=3.5$ l/min y $F_{gd}= 1.5$ l/min. Se utilizó aire como gas de transporte.

Tabla 4.5 Volumen de agua agregado a la solución de cada muestra

Muestra	V_w ($\mu\text{l}/30\text{ml}$ de solución)
ZAA1	0
ZAA2	20
ZAA3	50
ZAA4	100
ZAA5	250
ZAA6	500
ZAA7	750
ZAA8	1000

Se obtuvo el espectro de rayos X para cada una de las muestras anteriores usando un tiempo de integración de 14 horas. Este tiempo fue suficientemente largo para que el barrido fuera lento y se pudieran detectar cambios mínimos en la cristalinidad. Todas las muestras resultaron amorfas como se puede observar en la figura 4.13. Esto era esperado, ya que la temperatura del sustrato usada durante el depósito fue menor a la temperatura en que el ZrO_2 cristaliza por rocío pirolítico.

Se obtuvo la tasa de depósito (R_d) y se vio su variación con el volumen de agua agregado a la solución de partida. Esta variación se puede ver en la figura 4.14, la cual muestra una disminución exponencial que tiende a un valor constante. Este hecho indica que el agua agregada a la solución tiene un efecto importante en las reacciones químicas que determinan R_d y posiblemente también en la composición del material que forma las películas.

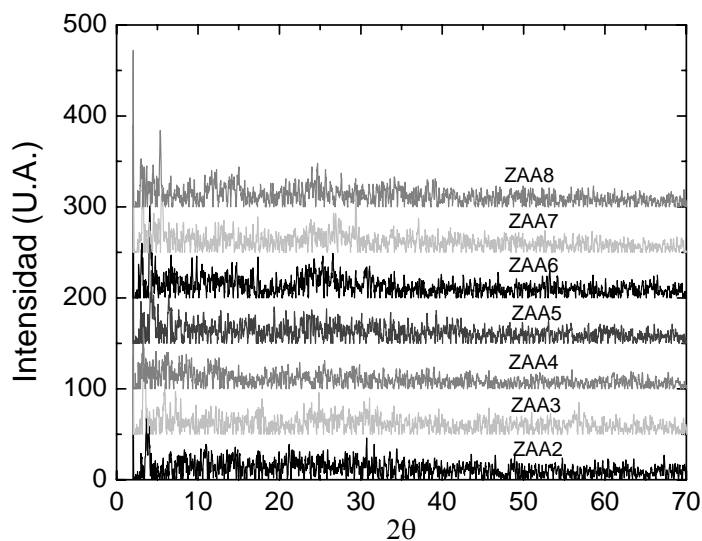


Fig. 4.13 Espectros de difracción de rayos X de muestras con agua.

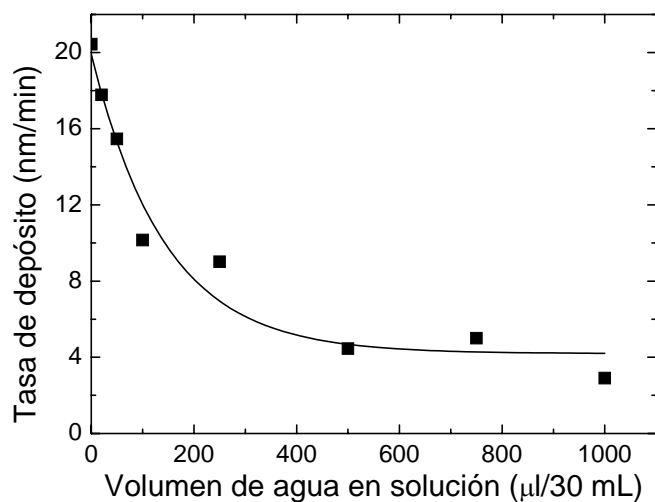


Fig. 4.14 Tasa de depósito como función del volumen de agua agregada a la solución.

En la figura 4.15 se presentan perfiles de profundidad de XPS que muestran la composición química de películas preparadas sin agua (a), con 250 μl/30 ml (b) y 1000 μl/30 ml (c) de agua agregada a la solución. Se puede observar que en los perfiles (a) y (b) la concentración relativa del zirconio es mayor que la del aluminio. Sin embargo, en el perfil (c) las concentraciones de ambos son similares. Esto indica que el agua favorece la incorporación de aluminio en el material depositado. Lo que explica el resultado de la figura 4.14, pues la concentración de aluminio en la solución de partida es sólo del 5 % atómico, dando lugar a la reducción de R_d .

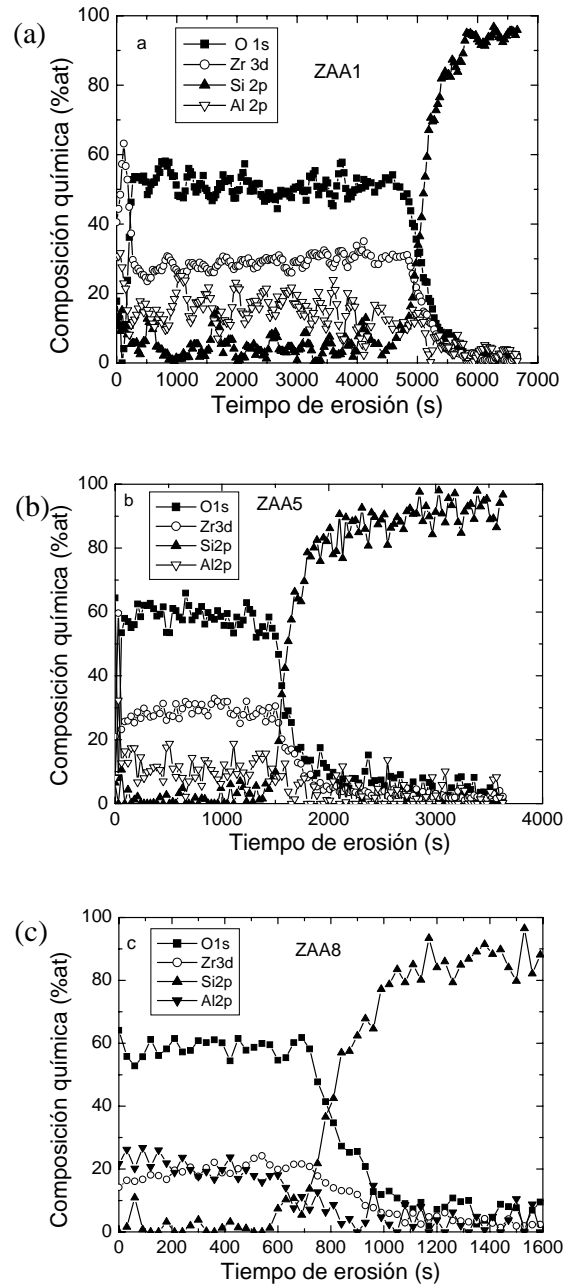


Fig. 4.15 Perfiles de profundidad en XPS. (a) Muestra sin agua, (b) Muestra con 250 $\mu\text{l}/30\text{ml}$ y (c) Muestra con 1000 $\mu\text{l}/30\text{ ml}$ de agua en la solución.

De las mediciones de XPS se obtuvo el cociente Al/Zr de las películas. Estos valores se muestran en la figura 4.16 como función de V_w , donde se observa que el cociente Al/Zr aumenta monótonamente al aumentar el volumen de agua.

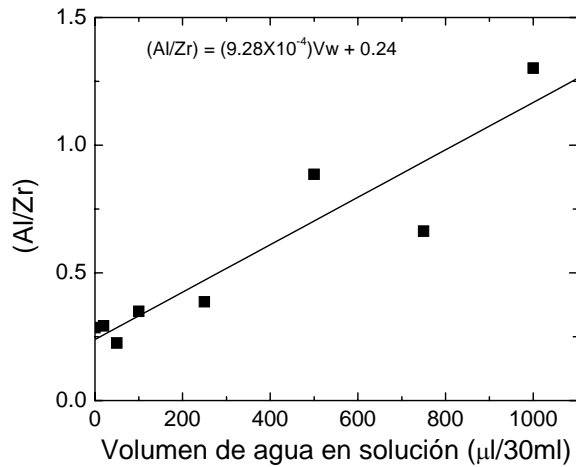


Fig. 4.16 Aumento de la razón Al/Zr conforme aumenta el volumen de agua.

El índice de refracción (n) medido en las películas de óxido de zirconio-aluminio permanece casi constante con un valor alrededor de 1.85 para todos los volúmenes de agua, como se puede ver en la figura 4.17. En la figura 4.18 se muestran los espectros de infrarrojo de las muestras con 0, 50, 250 y 750 μl de agua. Todos los espectros tienen pequeñas bandas de absorción bien definidas. Las bandas localizadas en 404, 460 y 570 cm^{-1} se deben a modos de vibración de enlaces Zr-O. Mientras que la banda localizada alrededor de 664 cm^{-1} puede relacionarse con el modo de vibración de enlaces Al-O. Estos valores están muy cercanos a los reportado para los compuestos estequiométricos de ZrO_2 y Al_2O_3 [Nyquist, 1997; Maruyama, 1992; Kim, 1994; Bentley, 1968; Pérez-Maqueda, 1997; Tauber, 1971]. En todos los espectros aparece una pequeña banda situada alrededor de 1075 cm^{-1} la cual está relacionada con una película de óxido de silicio formada sobre la superficie del substrato de silicio durante el depósito.

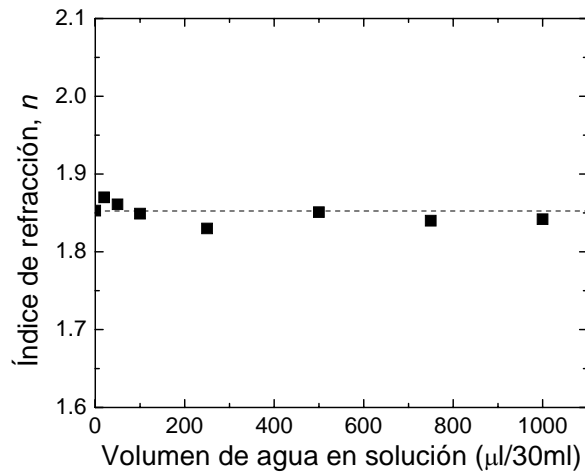


Fig. 4.17 Índice de refracción como función del volumen de agua.

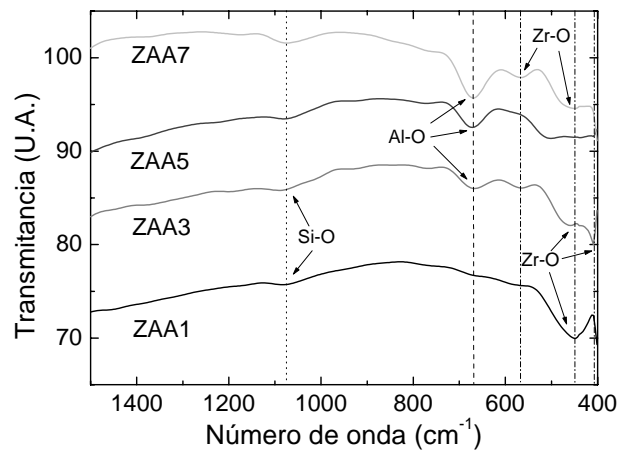


Fig. 4.18 Espectros de infrarrojo de algunas muestras.

A partir de los espectros de transmisión óptica se calculó el coeficiente de absorción α , definido por $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$ donde $I(x)$ e I_0 son las intensidades a un espesor x y antes de incidir en la muestra, respectivamente. Se utilizó el método desarrollado por Swanepoel [Swanepoel, 1983], basado en el espectro de transmisión medido. Dada la naturaleza amorfa de las muestras, la energía de la brecha prohibida (E_g) se calculó usando el modelo de Tauc, el cual asume una distribución parabólica de la densidad de estados [Adachi, 1999]. De esta manera se grafica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra la energía del fotón ($h\nu$); en esta gráfica E_g está dada por la intersección de la curva en la abscisa. En la figura 4.19

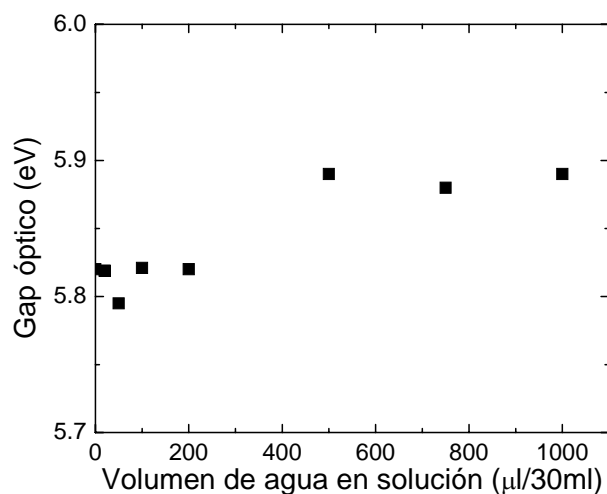


Fig. 4.19 Energía de la brecha óptica como función de V_w .

se muestra la dependencia de E_g con el volumen de agua. Se puede ver que para valores pequeños de V_w la brecha de energía adquiere valores alrededor de 5.81 eV. Mientras que para valores grandes de V_w , que dan valores altos de Al/Zr , E_g se mantiene casi constante en 5.88 eV. Todos estos valores caen dentro de aquellos que se obtienen para películas de óxido de zirconio (5.47 eV) y óxido de aluminio ($E_g > 6.2$ eV) preparadas por rocío pirolítico [Ortiz, 2005; Ortiz, 2000].

Las mediciones eléctricas en estructuras MOM de tres muestras con valores distintos de V_w : 50, 250 y 750 μl de agua por cada 30 ml de solución (muestras ZAA3, ZAA5 y ZAA7, respectivamente) se presentan en la figura 4.20. En estas muestras se observó que la densidad de corriente a un mismo campo eléctrico aplicado, disminuye al aumentar el volumen de agua en la solución. Aunque para valores grandes de V_w las curvas de I-V son muy parecidas. También se observa que para campos aplicados mayores a 4.5 MV/cm, la densidad de corriente tiene variaciones irregulares. Estas fluctuaciones se deben al daño que experimenta el electrodo de aluminio, pues las corrientes tan altas que pasan a través de la estructura MOM a esos campos eléctricos inducen la oxidación del aluminio, la cual puede observarse a simple vista.

De las medidas de capacitancia se calculó la constante dieléctrica de la película aislante, considerando un capacitor de placas paralelas. La figura 4.21 muestra la variación de k como función del volumen de agua agregada a la solución de partida. En esta figura, las barras de error representan la dispersión de los valores de k calculados para al menos cinco estructuras MOM producidas sobre el mismo sustrato de vidrio Corning 7059 cubierto con un contacto conductor transparente.

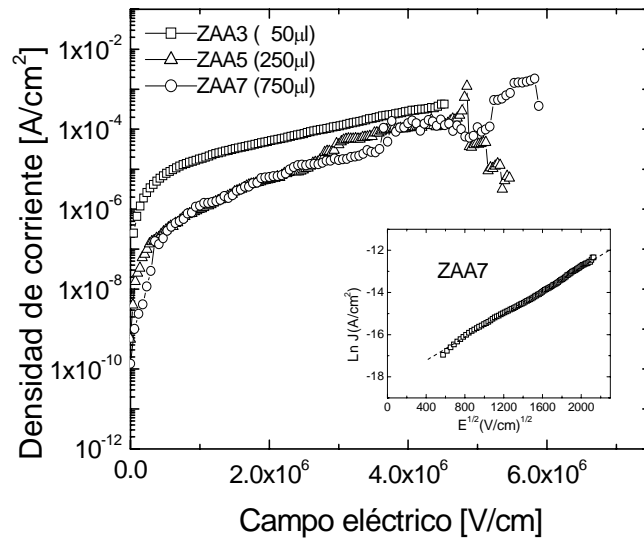


Fig. 4.20 Curvas de I-V de muestras con distintos valores de V_w . En la inserción se muestra que $\ln J$ vs. $E^{1/2}$ sigue el comportamiento de emisión de Schottky.

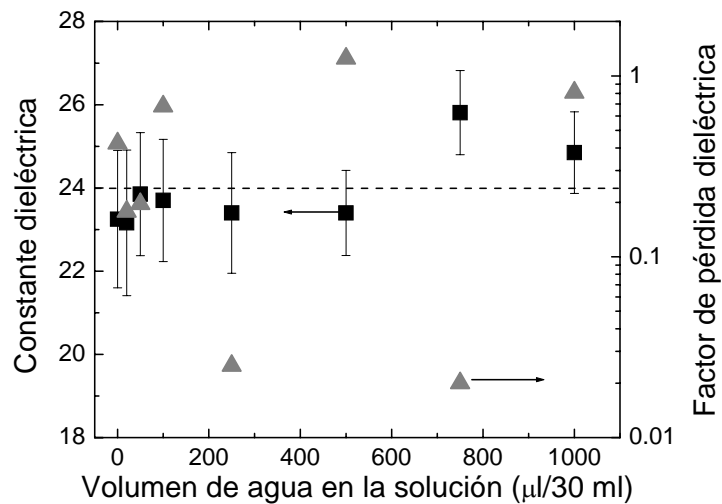


Fig. 4.21 Constante dieléctrica k (■) y factor de pérdida dieléctrica (▲) como función de V_w .

Como se observa, la constante dieléctrica tiene valores más pequeños cuando la estructura está preparada con V_w pequeño que cuando V_w es grande. A pesar de esas ligeras diferencias, podría considerarse que el valor de k es casi constante, o bien que no tiene una fuerte dependencia con V_w . Se calculó el factor de pérdida dieléctrica $\tan \delta$, definido como

$$\tan \delta = \frac{1}{2\pi fCR} \quad (4.1)$$

Donde f es la frecuencia de operación, C es la capacitancia y R es la resistencia del material. Este factor de disipación es importante para considerar las pérdidas en los capacitores, pues todos los dieléctricos (excepto el vacío) tienen pérdidas. Estas pérdidas pueden ser de dos tipos: una es la pérdida de conducción, que representa el flujo de carga a través del dieléctrico; y la otra es la pérdida dieléctrica debida al movimiento o rotación de los átomos o moléculas en un campo eléctrico alternante [Johnson, 2001]. En estas muestras el factor de pérdida dieléctrica dio valores altos, comparados con los que se obtienen para otros dieléctricos, que son dos o tres órdenes de magnitud menores, por ejemplo el nylon con un factor de pérdida de 0.026 o el cuarzo con 0.0001.

4.2.2 Discusión sobre el efecto del agua en las reacciones químicas durante el proceso de depósito

A lo largo de la exposición de los resultados, se ha mencionado sobre la reactividad de los compuestos precursores y de cómo se favorecen las reacciones bajo ciertas condiciones durante el proceso de depósito, como pueden ser la temperatura, el flujo de gas, etc. Particularmente se observa un efecto importante cuando se agrega agua a la solución inicial, lo cual induce a pensar que el agua interviene de manera importante en las reacciones químicas que se llevan a cabo durante el depósito del material.

En el bloque de muestras con agua (ZAA), hay que remarcar que todas las películas resultaron amorfas, pues tanto la temperatura de depósito (menor a la temperatura de cristalización del ZrO_2 por rocío pirolítico) como la adición de una cantidad adecuada de aluminio, previamente determinada, permiten la estabilización de la fase amorfa de las películas de Zr-Al-O.

Los resultados de las figuras 4.12, 4.13 y 4.14 muestran el efecto tan fuerte que tienen volúmenes relativamente pequeños de agua:

- i) La tasa de depósito decreciente hasta casi un valor constante.
- ii) El aumento de la concentración de aluminio en las películas depositadas.
- iii) El aumento casi lineal del cociente Al/Zr con V_w .

Para poder explicar estos comportamientos, es preciso recordar que el proceso de depósito se lleva a cabo mediante la atomización de una solución por un haz ultrasónico, generando pequeñas gotas que son transportadas hacia la cámara de reacción, donde se encuentra el sustrato caliente. Durante su recorrido, el solvente de la solución se evapora dando lugar a una atmósfera que contiene vapores de metanol y agua.

Está reportado que para películas de óxido de aluminio depositadas por el proceso de MOCVD a presión baja, usando dialquilacetilacetatos como materiales fuente en una atmósfera inerte (N_2) sin vapor de agua ni oxígeno, las películas adquieren un color negruzco y los análisis de composición química muestran que el material depositado está formado por metales suboxidados y radicales orgánicos de la descomposición incompleta de los materiales fuente. Generalmente estas películas son muy ricas en carbono (mas del 10% de su peso) [Battiston, 1999]. Las películas formadas por elementos metálicos completamente oxidados sin la incorporación de especies orgánicas pueden obtenerse en procesos de alta temperatura o bien en procesos a temperatura baja agregando vapor de agua a la atmósfera durante el depósito [Ortiz, 2002; Nasibulin, 2005]. También se observaron resultados similares en estudios de reacciones del Bis(2,4-pentanedionato)plomo II y vapor de agua [Crouch, 1996] y del Tris(2,4-pentanedionato)aluminio y vapor de agua [Rhoten, 1997]. En estos trabajos se estudió la existencia de diversas especies químicas en fase vapor durante el proceso de descomposición mediante cromatografía de gases, espectroscopía de masas y espectroscopía infrarroja. Ahí se proponen diversos caminos de reacción para obtener óxidos metálicos como productos.

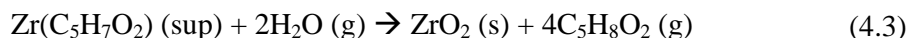
El proceso de depósito de vapores químicos (CVD) se efectúa a temperatura alta, entonces la pirólisis del material de partida representa un camino de descomposición directa produciendo especies orgánicas como C_3H_6O y otras especies intermedias como el $Al(C_5H_7O_2)OH$ en el caso del acetilacetato de aluminio (también llamado aluminio 2,4-pentanedionato). Si se considera la reacción con agua, se produce la misma especie

intermedia más el compuesto orgánico 2,4-pentanediona ($C_5H_8O_2$), por lo que considerando que el acetilacetonato de aluminio se adsorbe en la superficie del sustrato durante la reacción para producir óxido de aluminio, la reacción completa sería:



Rhoten y De Vore obtuvieron un valor para la energía de activación de esta reacción de $+245 \pm 5$ kJ/mol [Rhoten, 1996], tomando en cuenta que el calor de formación del $Al_2O_3(\text{s})$ tiene un valor de -1675.7 kJ/mol [CRC Handbook]. En los estudios realizados por Crouch para obtener óxido de plomo usando Bis(2,4-pentanedionato)plomo II, el valor obtenido para la energía de activación de la reacción es de $+105 \pm 5$ kJ/mol [Crouch, 1996], con un valor del calor de formación del $PbO(\text{s})$ de -219.4 kJ/mol [Chase, 1985]. Un resultado importante de estos estudios es que los caminos de las reacciones químicas con las menores energías corresponden a aquellas en las que interaccionan los acetilacetonatos metálicos con agua. Estas reacciones ocurren a temperaturas relativamente bajas y producen películas de óxidos metálicos libres de carbono.

En el presente trabajo, se considera de manera análoga, que la reacción global para producir $ZrO_2 (\text{s})$ usando acetilacetonato de zirconio ($Zr(C_5H_7O_2)_4$) con agua, sería:



El valor calculado para el calor de formación del $ZrO_2 (\text{s})$ es -946 kJ/mol. El calor de formación del $Al_2O_3 (\text{s})$ se puede obtener con los valores publicados en el CRC Handbook. Considerando que en este caso la temperatura del sustrato fue de 475°C , el valor calculado resultó similar al mencionado anteriormente, del orden de -1675 kJ/mol. La diferencia entre los valores del calor de formación para el $Al_2O_3(\text{s})$ y para el $ZrO_2(\text{s})$ indica que el camino de reacción para producir óxido de aluminio requiere menor energía. Este resultado permite inferir que la tasa de reacción para formar $Al_2O_3 (\text{s})$ es mayor que para el $ZrO_2(\text{s})$. Como consecuencia, la diferencia entre estas dos tasas de reacción debe aumentar conforme el volumen de agua agregada a la solución de partida aumenta.

Por otro lado, los resultados obtenidos en algunos estudios sobre la descomposición de acetilacetatos metálicos establecen que si la concentración de agua es suficientemente baja, la energía de activación para la descomposición de los acetilacetatos metálicos debe aproximarse al determinado por la descomposición por pirólisis directa, que es de 100 kJ/mol para el AlAAc [Rhoten, 1997; Maruyama, 1992]. De igual manera, si la concentración de agua es suficientemente alta, la energía de activación para la descomposición de los acetilacetatos metálicos debe aproximarse a aquella determinada por reacción de hidrólisis, que es de 28 kJ/mol para el AlAAc [Rhoten, 1997; Minkina, 1993]. En un caso intermedio, ambos procesos contribuyen a la descomposición y la energía de activación que se obtenga debe tomar un valor intermedio. Entonces el camino de reacción que necesite menor energía domina a temperaturas bajas si hay un exceso de vapor de agua. Las concentraciones de acetilacetato de zirconio y aluminio son en este caso de 4.5×10^{20} moléculas de ZrAAc y 2.26×10^{19} moléculas de AlAAc en 30 ml de la solución inicial. El número de moléculas de agua calculadas para cada volumen de agua añadida a esta solución inicial varía de 6.68×10^{20} ($20 \mu\text{l}/30\text{ml}$) hasta 3.34×10^{22} ($1000 \mu\text{l}/30\text{ml}$). Calculando el cociente del número de moléculas de agua entre el número de moléculas de acetilacetato de aluminio, se tienen valores desde 29.6 hasta 1478. Mientras que el cociente respecto al número de moléculas de acetilacetato de zirconio toma valores de 1.48 hasta 74. Dadas estas proporciones, puede considerarse que para el AlAAc las condiciones de descomposición van desde bajas hacia altas concentraciones de agua y para el ZrAAc, las condiciones de depósito parecen estar siempre más cercanas a las bajas concentraciones de agua. Adicionalmente, estas variaciones pueden reforzarse por la presencia del oxígeno del aire usado como gas portador y director. Por lo que la reacción química que produce Al_2O_3 domina para concentraciones de agua grandes (del orden de $1000 \mu\text{l}/30\text{ml}$).

Como resultado del análisis anterior, el agua agregada a la solución de partida establece dos condiciones:

- i) Para valores pequeños del volumen de agua, las energías de activación para la descomposición de los acetilacetatos de aluminio y de zirconio están determinados por pirólisis directa. Dada la concentración tan alta de ZrAAc comparada con la de AlAAc, entonces las películas depositadas están formadas por un material que tiene mayor concentración de radicales de

óxido de zirconio que de radicales de óxido de aluminio. Por otro lado, esta concentración elevada de ZrAAc y su proceso de descomposición dan como resultado una tasa de depósito alta.

- ii) Para valores grandes del volumen de agua, la energía de activación para la descomposición del acetilacetato de aluminio está determinada por una reacción de hidrólisis y la energía de activación para la descomposición del acetilacetato de zirconio es principalmente determinada por pirólisis directa.

Estas diferencias en las energías de activación producen una tasa de generación de especies de aluminio metálico más grande que la de especies de zirconio metálico. Tomando en cuenta este hecho y los valores del calor de formación de los óxidos de aluminio y de zirconio, hay una mayor tasa de generación de radicales de óxido de aluminio que de radicales de óxido de zirconio. Este resultado podría indicar que si se considera en primer lugar, la baja concentración de acetilacetato de aluminio en la solución de partida y en segundo lugar que la oxidación del zirconio se lleva a cabo mediante el proceso de pirólisis directa, tal que en la reacción química se generen especies volátiles relacionadas con el zirconio, entonces la tasa de depósito para las películas de óxido de zirconio-aluminio debería disminuir cuando V_w aumenta, determinando las variaciones observadas en los resultados mostrados en las figuras 4.14, 4.15 y 4.16.

El comportamiento casi constante del índice de refracción puede separarse en dos partes, una que corresponde a valores pequeños de V_w y otra correspondiente a los valores altos. En el primer caso, los valores bajos de V_w producen tasas de depósito altas con lo que n adquiere valores determinados por dos mecanismos:

- i) Dada la tasa de depósito alta, las películas tienen una densidad relativamente baja que resulta en valores bajos de n . Esta disminución del índice de refracción debido a la densidad baja ha sido observado en diversos óxidos metálicos producidos por técnicas distintas [Castañeda, 2002; Ortiz, 1993].
- ii) La concentración de aluminio en las películas es mayor que en la solución de partida, lo que contribuye a disminuir el valor de n .

En el segundo caso, para valores grandes de V_w , la tasa de depósito toma un valor casi constante ligeramente más bajo, dando lugar a un proceso de densificación de las películas. Como se explicó anteriormente, la adición de volúmenes grandes de agua induce una descomposición del AlAAc más eficiente que la del ZrAAc, aumentando la concentración de aluminio incorporado en la película, por lo que el cociente Al/Zr toma valores mayores a 1. Estos efectos se compensan dando lugar a películas con índice de refracción entre 1.81 y 1.89. Un comportamiento similar fue reportado para el óxido ternario TaTiO_x, cuyo índice de refracción toma valores cercanos al del Ta₂O₅ en muestras con la misma concentración de óxidos metálicos (Ta₂O₅ y TiO₂), lo que indica que una simple interpolación de los índices de los óxidos puros no es correcto [Ritz, 2003].

Los resultados de la espectroscopía de infrarrojo muestran que las bandas de absorción asociadas con modos de vibración del Al-O y Zr-O corresponden a los de los compuestos estequiométricos Al₂O₃ y ZrO₂. Los pequeños corrimientos pueden deberse a la presencia de ambos óxidos metálicos simultáneamente en las películas, es decir, la presencia de átomos de zirconio cerca de los enlaces Al-O inducen cambios pequeños en sus frecuencias de vibración debido a que tiene una masa atómica mayor. Similarmente ocurre para los enlaces de Zr-O en presencia de átomos de aluminio. En este caso, el efecto del agua es mejorar la disociación de las moléculas orgánicas de los materiales fuente (acetilacetatos metálicos) produciendo mejor oxidación de los átomos metálicos cuando llegan al substrato caliente.

El comportamiento de la brecha óptica como función de V_w mostrado en la figura 4.17, es ligeramente diferente para las muestras con pequeña cantidad de agua agregada que para volúmenes mayores a 500 μ l. Esto se explica considerando que para valores pequeños de V_w la concentración de óxido de aluminio en las películas tiene sus valores más bajos, con valores de la razón Al/Zr menores a 0.5. Probablemente a esos valores de V_w haya algunas especies orgánicas incorporadas en las películas, producto de la descomposición incompleta de los materiales fuente. Para valores grandes de V_w , la concentración de aluminio en las películas es grande, porque el agua agregada a la solución de partida puede inducir una descomposición casi completa del AlAAc, dando como resultado un cociente Al/Zr=1.25 que produce una brecha óptica más ancha.

En cuanto a las características eléctricas en las estructuras MOM, el efecto que tiene el agua es disminuir por un orden de magnitud la densidad de corriente a través del dieléctrico para campos eléctricos aplicados de hasta 4 MV/cm. Sin embargo, dada la forma general de dichas curvas se puede ver que hay carga atrapada. Esto puede deberse a la inyección de carga hacia las trampas interfaciales asociadas con átomos de zirconio [Lukovsky, 2001]. La forma de estas curvas también parece indicar que la densidad de corriente de fuga es grande en todas las muestras analizadas. Si se grafica el logaritmo natural de la densidad de corriente contra la raíz cuadrada del campo eléctrico, se observa una dependencia lineal (inserción en la fig. 4.18). Esto podría indicar que la corriente de fuga sigue un comportamiento que es consistente con el modelo de emisión de Schottky [Kwon, 2005].

La constante dieléctrica que presenta el óxido ZrAlO en las estructuras MOM parece nuevamente independiente de V_w . Una vez más, este comportamiento puede entenderse como el balance de dos efectos de manera similar a lo que ocurre con el índice de refracción. Para valores pequeños de V_w la concentración de aluminio en las películas es relativamente baja, pero probablemente las películas estén formadas por un material poco denso, dando lugar a valores relativamente bajos de k . Mientras que para valores grandes de V_w debe haber una mejor descomposición de los materiales fuente (por lo menos del AlAAc) y también debe haber una mejor oxidación de los átomos metálicos, dando lugar a películas con valores de k más altos. La tasa de depósito para las películas de este último caso tiene su valor más bajo, lo que permite el depósito de películas más densas que inducen valores de k más altos. Estos valores de k (23-26) son mas grandes que los obtenidos para las películas preparadas sin agua en la solución inicial ($k \sim 11-21$, sección 4.1.5). El factor de pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) calculado para todas las muestras presenta valores altos, entre 0.05 y 1.2, lo que está de acuerdo con los valores altos de la densidad de corriente de fuga obtenidos que van de 10^{-6} a 10^{-5} A/cm².

4.3 Estudio de las interfaces

El desarrollo de materiales avanzados se debe en gran parte al progreso en el entendimiento de las interfaces que forman. Las propiedades de las interfaces de los materiales a nivel atómico gobiernan un gran número de propiedades y fenómenos macroscópicos. Por ejemplo, la estructura y composición de las superficies son responsables de toda clase de interacción de los sólidos con el ambiente, como es la oxidación, la corrosión, etc. En películas delgadas en particular, la estabilidad térmica, mecánica y química de las interfaces entre distintos materiales es el camino para la producción confiable de elementos como sensores y otros dispositivos electrónicos [Hofmann, 1998].

Las propiedades eléctricas de las estructuras MOS dependen estrechamente de la interfaz que forme el material aislante con el semiconductor. Mientras más abrupta y con menos defectos sea la interfaz, menor será la densidad de estados en la misma, lo que se traduce en un mejor funcionamiento de la estructura. En este sentido, es determinante conocer cómo los diferentes parámetros de depósito afectan la formación de la interfaz entre la película y el sustrato para entender mejor parte de la respuesta eléctrica del material en estructuras MOS. Debe recordarse, que la interfaz se define como la región que separa dos medios distintos; en un sólido de materiales miscibles, es la zona de interacción entre sus componentes. En una película delgada, la interfaz es la región entre el sustrato y la película, en muchas ocasiones con propiedades muy distintas a las de la película o del sustrato.

En esta etapa del trabajo, se estudió cómo afectan la temperatura del sustrato y el tiempo de depósito a la formación de la interfaz película-sustrato, no sólo del ZrAlO sino de los óxidos Al_2O_3 y ZrO_2 , por separado. Para ello se elaboraron películas delgadas de cada uno de los óxidos, primero variando la temperatura del sustrato durante un tiempo de depósito constante; y luego, con una temperatura de sustrato fija de $500\text{ }^\circ\text{C}$, se varió el tiempo de depósito. Se estudiaron las interfaces mediante XPS, obteniendo perfiles de composición atómica respecto a la profundidad de las muestras. Para las películas de ZrAlO se realizaron además perfiles de profundidad usando interacción de iones con materia mediante la técnica de espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS, por sus siglas en inglés).

Los perfiles de XPS que se obtienen experimentalmente están dados en porcentaje de concentración atómica de los elementos constituyentes como función del tiempo de erosión de la película. Para obtener una equivalencia entre el tiempo de erosión y el espesor real de la película, en nanómetros, se emplea la siguiente ecuación [Mathieu, 1997; Smith, 1991]:

$$z = \frac{MSJt}{\rho N_A e} \quad (4.4)$$

donde z es la profundidad de erosión, M el peso molecular del material que forma la película, S es la tasa de erosión, J es la densidad de corriente del haz de iones, t el tiempo de erosión, ρ la densidad del material, N_A el número de Avogadro y e la carga del electrón. Se usaron valores estándar del peso molecular y de la densidad del ZrO_2 y Al_2O_3 . Los valores de la tasa de erosión de estos dos óxidos que se usaron fueron los reportados por Vincent Smentkowski [Smentkowski, 2000]. Por otro lado, de los perfiles de XPS se puede estimar la extensión de la interfaz que forma la película con el sustrato. La extensión de la interfaz se define como el tiempo de erosión necesario para pasar de un material a otro (película a sustrato) medido desde el 16% hasta el 84% del valor de la concentración elemental máxima que se toma como 100%, en este caso del silicio [Mathieu, 1997]. Dado que en cada uno de los perfiles obtenidos se pueden identificar tres regiones asociadas con: la película, la interfaz y el sustrato, entonces se puede estimar la extensión de la interfaz en cada muestra.

4.3.1 Interfaz Al_2O_3/Si

Las películas de óxido de aluminio se elaboraron con una solución 0.05 M de AlAAc usando como solvente una mezcla de 75% agua más 25% metanol. Las tasas de flujo de gas portador y de gas director fueron de 3.0 y 1.5 l/min, respectivamente. Se hicieron depósitos a 375, 450, 475 y 500°C con un tiempo de depósito (t_d) de 2 minutos. Posteriormente se depositaron películas a una temperatura fija de 500°C durante 3, 5, 7 y 9 minutos. Sus espesores e índices de refracción se obtuvieron mediante mediciones de elipsometría. En la tabla 4.4 se presentan los resultados obtenidos.

En la figura 4.20 se muestra un perfil típico obtenido en las muestras de Al_2O_3 . En él se pueden ver las tres regiones mencionadas anteriormente. En la región de la película,

parte izquierda del perfil, se observan las señales del oxígeno y del aluminio. La región sombreada corresponde a la interfaz, ya que la señal del silicio varía entre el 16 y el 84%. Finalmente, se observa la región del sustrato de silicio, parte derecha del perfil. Los valores de la extensión de la interfaz se obtuvieron para cada perfil y se muestran en la tabla 4.6. Los valores de la interfaz tienen asociados una incertidumbre aproximada del 10%.

Tabla 4.6 Características de las muestras de Al_2O_3

Muestra	T_s (°C)	t_d (min)	n	Espesor (nm)	Interfaz (nm)
Al1	375	2	1.535	28.9	5.16
Al2	450	2	1.572	23.6	3.67
Al3	475	2	1.529	21.1	3.79
Al4	500	2	1.578	18.9	4.72
Al5	500	3	1.607	32.3	5.37
Al6	500	5	1.627	47.4	6.47
Al7	500	7	1.66	62.0	5.14
Al8	500	9	1.65	82.7	5.05

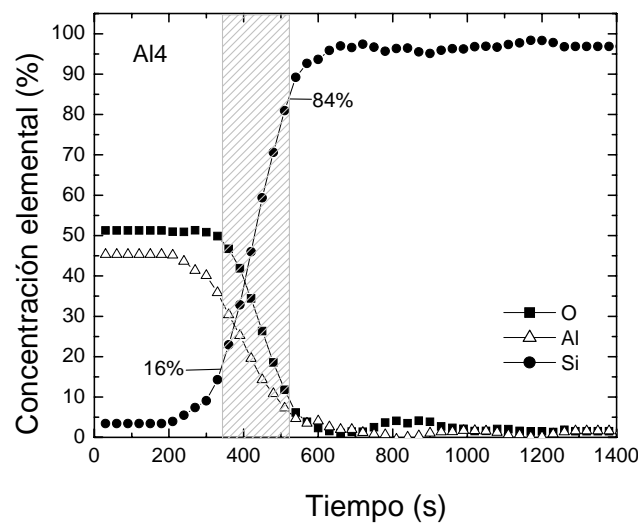


Fig. 4.22 Perfil de XPS de una película de Al_2O_3 . La región sombreada indica la región interfacial.

En la figura 4.23 a) se presenta la variación del ancho de la interfaz como función de la temperatura del sustrato. Esta variación no presenta una tendencia clara, pero puede verse un ligero incremento a partir de los 450°C. Este comportamiento se explica si se considera que a temperaturas altas las especies químicas tienen energías mayores para

difundirse hacia el sustrato con mayor rapidez, por lo que aún para un mismo tiempo de depósito la extensión de la interfaz es mayor a temperaturas más elevadas. Por otro lado, cuando se fija la temperatura de depósito la interfaz tiende a aumentar con el tiempo de depósito, aunque esta tendencia no es clara para tiempos grandes de depósito. Así, para tiempos de depósito cortos, el ancho de la interfaz aumenta hasta un valor máximo que se alcanza a los 5 minutos (Fig. 4.23 b). Este resultado se explica también con base en la difusión de las especies químicas.

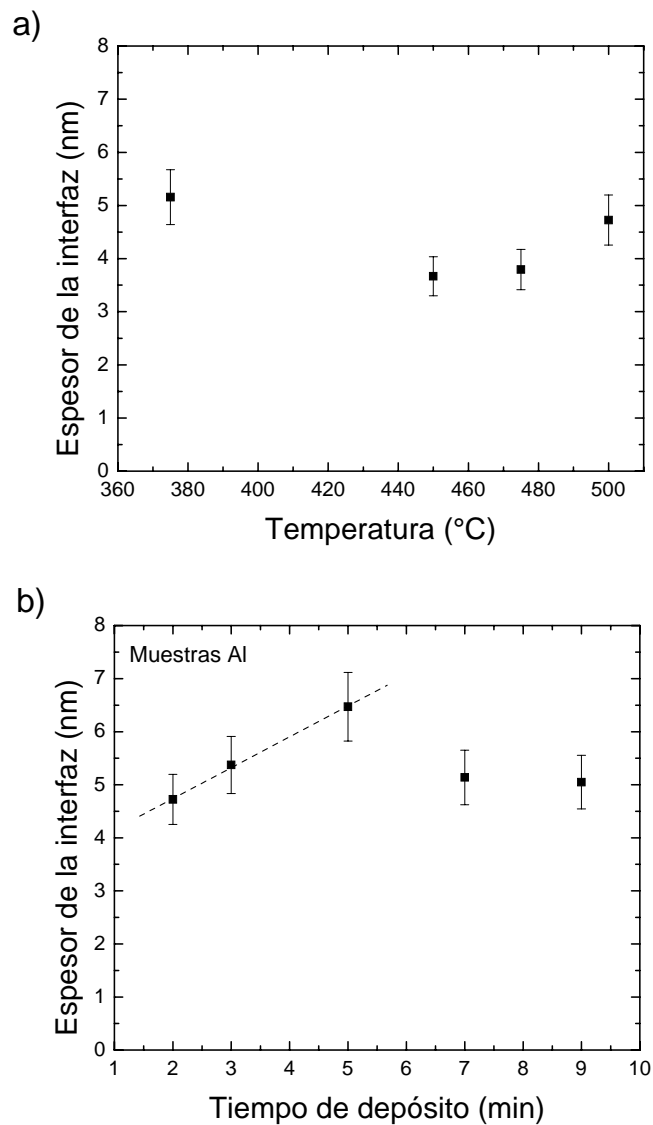


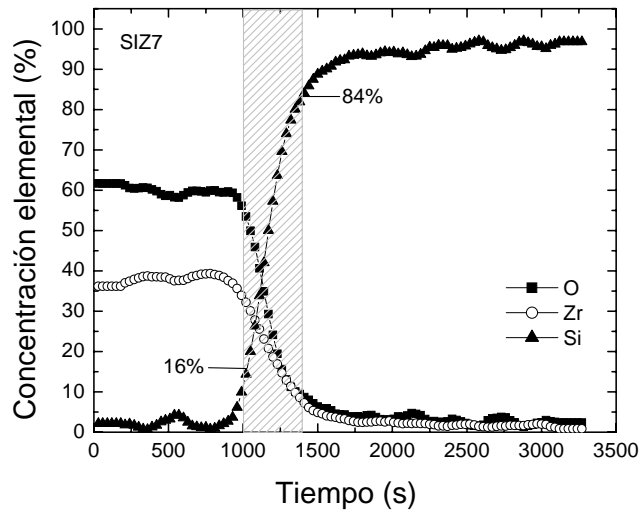
Fig. 4.23 Comportamiento del ancho de la interfaz de películas de Al_2O_3 como función de a) la temperatura del sustrato y b) el tiempo de depósito.

4.3.2 Interfaz ZrO_2/Si

Las películas de ZrO_2 se elaboraron con una solución 0.025 M de ZrAAc disuelto en metanol, en las condiciones de depósito que se muestran en la tabla 4.7. Cabe señalar que dichas condiciones de depósito son similares a aquellas usadas para el depósito de las películas de Al_2O_3 . Las incertidumbres asociadas son similares a las estimadas en Al_2O_3 .

Tabla 4.7 Características de las muestras de ZrO_2

Muestra	T_s (°C)	t_d (min)	n	Espesor (nm)	Interfaz (nm)
SIZ1	375	3	1.848	38.6	4.43
SIZ2	450	3	1.817	66.7	7.21
SIZ3	475	3	1.779	45.9	2.99
SIZ4	500	3	1.856	31.0	4.35
SIZ5	500	1	1.860	11.3	0.29
SIZ6	500	5	1.833	80.5	10.70
SIZ7	500	7	1.828	88.7	6.94
SIZ8	500	9	1.849	74.9	8.30



4.24 Perfil de una película de ZrO_2 . La región sombreada corresponde a la interfaz.

La estimación de la extensión de la interfaz en cada muestra de ZrO_2 se efectuó a partir de los perfiles de concentración en forma similar a la utilizada para las películas de Al_2O_3 . En la figura 4.25 se grafican los valores del ancho de la interfaz cuyos valores se muestran en la tabla 4.7. La variación del espesor de la interfaz (figura 4.25.a) no muestra una tendencia clara como función de la temperatura. Mientras que en la figura

4.25.b se puede ver un aumento del espesor de la interfaz al aumentar el tiempo de depósito. El crecimiento de la interfaz como función del tiempo se explica nuevamente considerando la interdifusión de las diferentes especies [Hiratani, 2003; De Almeida, 2003]. El tiempo es un factor importante en este proceso, pues periodos largos de depósito favorecen el número de reacciones entre los elementos de la película y el sustrato. Sin embargo, la cantidad de masa que llega al sustrato en ese tiempo, también influye en el proceso, pues puede ocurrir que transcurrido cierto tiempo de depósito se produzca agotamiento de alguna de las especies, lo que frenaría el crecimiento de la interfaz.

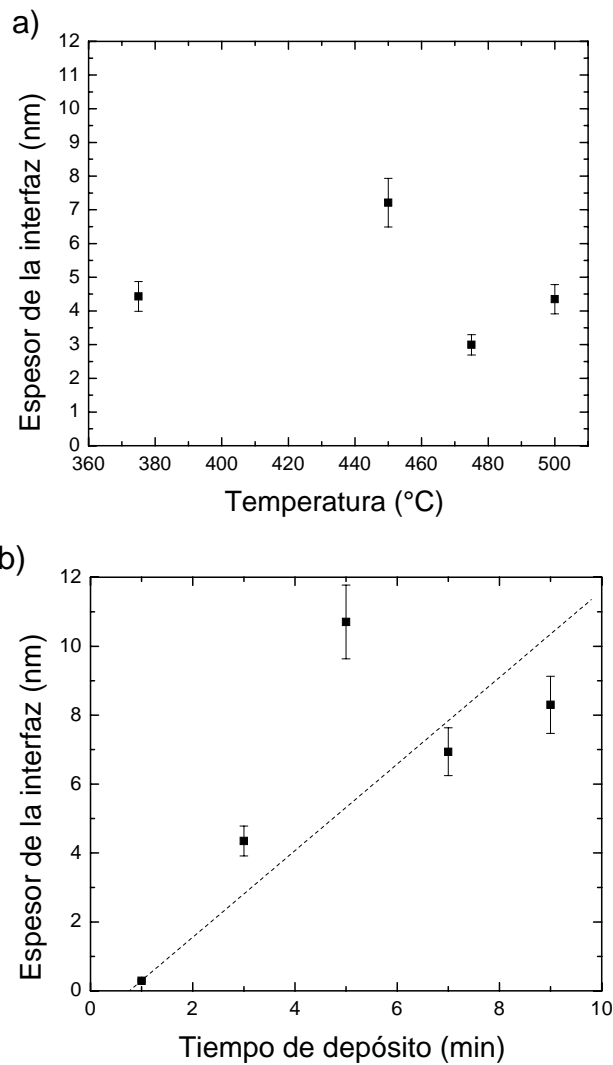


Fig. 4.25 Comportamiento de las interfaces de películas de ZrO_2 como función de a) la temperatura del sustrato y b) el tiempo de depósito.

El espesor de la interfaz no presenta una tendencia clara en este intervalo de temperaturas (Fig. 4.25 a). Esto nos lleva a pensar que la activación térmica del proceso de difusión, en este caso, se lleva a cabo a temperaturas mucho mayores. Mientras que en la figura 4.25 b, se aprecia un aumento de la interfaz al aumentar el tiempo de depósito. Comportamiento similar al observado para el caso anterior de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$.

A pesar de que no es fácil dar una interpretación completa de las gráficas de la figura 4.25, especialmente para la variación de la temperatura, los valores del ancho de las interfaces en las películas de óxido de zirconio resultan claramente más grandes que para el caso de las películas de óxido de aluminio. Este hecho parece indicar que el óxido de zirconio depositado es químicamente menos estable que el óxido de aluminio en contacto con el silicio. Cabe aclarar que, hasta donde el autor tiene conocimiento, no se forman silicatos de aluminio durante el depósito de películas de Al_2O_3 , por diferentes métodos [Hiratani, 2003; de Almeida, 2003]. Por otro lado, se ha reportado que durante el depósito de películas de ZrO_2 sobre silicio se forma un compuesto del tipo ZrSi_xO_y en la interfaz, es decir, un silicato de zirconio que generalmente no es estequiométrico. Esto ocurre para diversas técnicas de depósito y se debe a la difusión de oxígeno hacia el substrato de silicio [Lin, 2003; Hu, 2001; Chang, 2001; Dey, 2003]. Esta película interfacial tiene, en general, una constante dieléctrica mucho menor a la del ZrO_2 , sin embargo, algunos resultados teóricos sugieren que el ZrSiO_4 debe formar una buena interfaz con el silicio, desde el punto de vista de sus propiedades electrónicas [Puthenkovilakam, 2004]. Con base en estos resultados, es posible explicar la diferencia que se observa en las características eléctricas de dispositivos MOS producidos tanto con películas de óxido de aluminio como de óxido de zirconio [Ortiz, 2002; 2005]. En dispositivos con película de Al_2O_3 se obtienen corrientes de fuga pequeñas ($\sim 10^{-9}$ A/cm²), campos eléctricos de ruptura del orden de 8 MV/cm, con densidades de estados de interfaz relativamente pequeñas pudiéndose en estos casos realizar las mediciones simultáneas de capacitancia-voltaje, cuasiestática y en alta frecuencia. Mientras que en dispositivos MOS preparados con películas de óxido de zirconio las corrientes de fuga son mayores por cuatro órdenes de magnitud que en el caso del óxido de aluminio. Los campos eléctricos de ruptura son de 2 MV/cm. Generalmente no es posible medir simultáneamente las características capacitancia-voltaje, lo que indica que la densidad de estados de interfaz debe ser excesivamente grande.

4.3.3 Interfaz ZrAlO/Si

Para el estudio de la interfaz que forma el óxido ternario ZrAlO con el sustrato de silicio se depositaron películas usando una solución 0.025 M de ZrAAc con 5% atómico de AlAAc disueltos en metanol. Las películas se depositaron sobre sustratos de silicio cristalino (100) con tasas de flujo de gas portador y director de 3.0 y 1.5 l/min, respectivamente. Como en los casos anteriores, se depositaron dos conjuntos de muestras. El primero con diferentes temperaturas de sustrato a un tiempo fijo de depósito y el segundo, a una temperatura fija de 500°C y diferentes tiempos de depósito, como se presenta en la tabla 4.8.

Tabla 4.8 Características de las muestras de ZrAlO

Muestra	T_s (°C)	t_d (min)	Espesor (nm)	n
ZRAL0	350	3	61.2	1.860
ZRAL1	375	3	68.9	1.839
ZRAL2	450	3	106.5	1.913
ZRAL3	475	3	83.8	1.892
ZRAL4	500	3	66.9	1.868
ZRAL5	500	1	21.7	1.735
ZRAL6	500	5	87.0	1.801
ZRAL7	500	7	132.6	1.884
ZRAL8	500	9	133.8	1.860

En este caso no es posible utilizar directamente la ecuación (4.4) para obtener el tamaño de la interfaz, puesto que la tasa de erosión (S) es particular para cada material y para el ZrAlO, dependerá de la composición química de la propia capa de interfaz, caso por caso, y no se tiene conocimiento de algún valor para el óxido ternario. Además S depende de las condiciones de medición, los iones que se utilicen para erosionar, el ángulo del haz incidente y su energía [Williams, 2003; Smentkowski, 2000; Hofmann, 1998], por lo que resulta difícil hacer una estimación del ancho de la interfaz entre el óxido ternario y el sustrato de silicio. Por esta razón, además de la técnica de XPS se utilizó de manera complementaria la técnica de espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (RBS) para obtener el espesor de las interfaces.

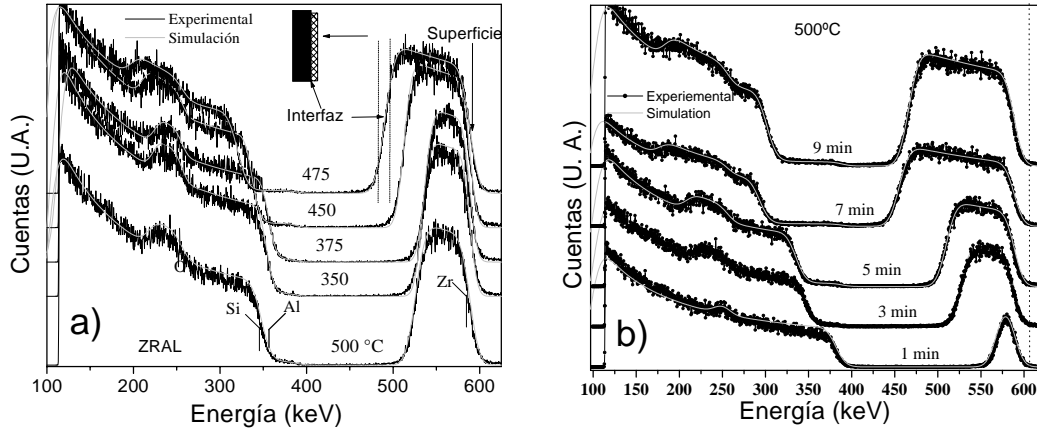


Fig. 4.26 Espectros de RBS para las muestras ZRAL. a) preparadas a diferentes temperaturas de substrato, b) a 500 °C variando el tiempo de depósito.

Las mediciones de RBS se llevaron a cabo en el acelerador Van de Graaf del Instituto de Física UNAM, usando iones ^4He a 700 keV de energía, a un ángulo de dispersión de 167° . Los espectros de RBS se simularon usando el programa SIMNRA®, utilizando el potencial de frenado (iónico y electrónico) de Ziegler-Biersac [Mayer, 2006], que proporciona el programa y el esparcimiento de energía (straggling) para obtener la densidad areal atómica de las películas en átomos/cm².

En la figura 4.26 se muestran los espectros de RBS obtenidos en las muestras en las cuales se varía la temperatura de substrato (4.26 a) o el tiempo de depósito (4.26 b). Se puede observar un cambio en el espesor de la película al variar los parámetros de temperatura y tiempo.

La obtención de las interfaces se realizó de acuerdo con el siguiente proceso: A partir de los perfiles de profundidad obtenidos en XPS se obtuvo la composición elemental de las películas en la región interfacial y en la zona correspondiente a la película, como indica la figura 4.27, corrigiendo previamente los factores relativos de sensibilidad (RSF). Por otro lado, usando la densidad areal atómica, s (átomos/cm²), obtenida de la simulación con SIMNRA del espectro RBS; y el espesor de las películas obtenido de mediciones de elipsometría, se calculó la densidad de las películas ρ mediante la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{sM}{N_A d} \quad (4.5)$$

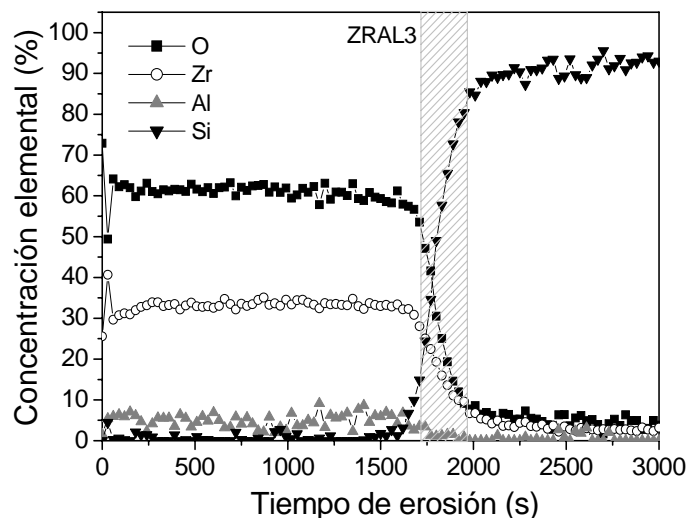


Fig. 4.27 Perfil de una película de $ZrAlO$. La región sombreada corresponde a la interfaz.

donde M es el peso molecular, d es el espesor de la película y N_A el número de Avogadro. El peso molecular de las muestras se obtuvo a partir de los valores de concentración atómica dados por XPS.

Obtenidos los valores de densidad másica de la película y de la interfaz, se utilizó el programa TRIM-SP para estimar la tasa de erosión en cada una de las muestras. Este es un programa, basado en el método Monte Carlo, que simula el transporte de iones en materia considerando el frenamiento iónico y electrónico.

Finalmente, usando los datos previamente mencionados en la ecuación (4.4), se obtuvo el espesor de las interfaces de los perfiles XPS, cuyos valores se presentan en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Tamaños de interfaz calculados para las muestras $ZrAlO/Si$

Muestra	T_s (°C)	t_d (min)	Interfaz (nm)
ZRAL0	350	3	3.22
ZRAL1	375	3	4.29
ZRAL2	450	3	3.19
ZRAL3	475	3	2.99
ZRAL4	500	3	2.99
ZRAL5	500	1	1.35
ZRAL6	500	5	3.16
ZRAL7	500	7	4.61
ZRAL8	500	9	3.97

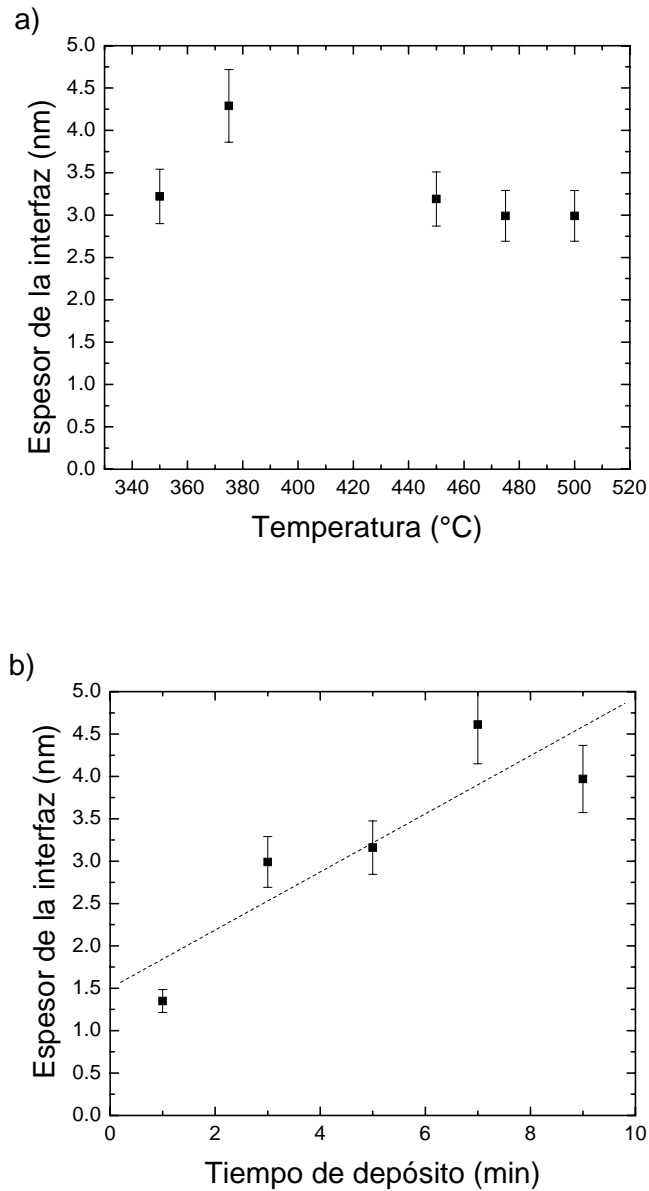


Fig. 4.28 Comportamiento de las interfaces de películas de ZrAlO como función de a) la temperatura del sustrato y b) el tiempo de depósito.

En la figura 4.28 se muestra la variación en la extensión de la interfaz como función de la temperatura de sustrato (4.28.a) y como función del tiempo de depósito (4.28.b). En el primer caso, el tamaño de la interfaz parece no tener grandes cambios con la temperatura. Sin embargo es posible distinguir una ligera disminución del tamaño de la interfaz para temperaturas de sustrato mayores a 380 °C. Esto puede ser a causa de la concentración de aluminio, que se incrementa con T_s y, como se mostró en la sección

4.3.1, la generación de óxido de aluminio en la región interfacial inhibe el crecimiento de la misma. Es posible, que a la temperatura de 350 °C la difusión sea baja, por lo que la interfaz es menor en ese punto. Por otro lado, en la figura 4.26.b se observa, de forma general, que la extensión de la interfaz se incrementa con el tiempo de depósito, como en los casos anteriores. Por lo tanto, se puede afirmar que tiempos largos de depósito favorecen la interdifusión de especies químicas entre la película en crecimiento y el sustrato. Lo anterior indica que la energía térmica para la interdifusión es constante.

La discusión anterior tiene fundamento en la primera ley de Fick, expresada de la siguiente manera:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.6)$$

Donde J es el flujo de difusión, C es la concentración, x es la posición y D es el coeficiente de difusión que es proporcional a la velocidad de las partículas que se difunden y depende de la temperatura, la viscosidad del medio donde se difunden y del tamaño de las partículas.

Cuando la concentración cambia dentro del volumen de difusión respecto al tiempo, se tiene la segunda ley de Fick, que se obtiene de la ecuación anterior y de la conservación de la masa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (4.7)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.8)$$

Esta última expresión es la segunda ley de Fick. De ella se observa que el número de partículas que se difunden por unidad de tiempo está relacionado con la profundidad a la que llegan estas partículas dentro del sustrato. Lo que está de acuerdo con el comportamiento que sigue el tamaño de la interfaz como función del tiempo de depósito, mostrado en las figuras 4.26 b, 4.27 b y 4.28 b.

Por otro lado, el coeficiente de difusión puede escribirse como:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.9)$$

donde D_0 es el coeficiente de difusión máximo (a temperatura infinita), E_A es la energía de activación de la difusión y R es la constante general de los gases. Por lo que la

temperatura también está involucrada en este proceso, aunque de manera menos explícita. Además, el coeficiente de difusión será diferente según la especie química en cuestión, debido a su tamaño y a su energía de activación para este proceso. Probablemente ésta sea la causa de no observar tendencias claras al graficar el espesor de la interfaz como función de la temperatura del sustrato.

Para determinar con mayor certeza cómo se conforma la interfaz en estas películas y asegurar qué procesos intervienen en su formación, es necesario hacer uso de técnicas más precisas como la de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés). Con esta técnica es posible observar la estructura de la interfaz en un corte transversal de la muestra, ya que es una técnica que permite analizar con mucho detalle una zona muy pequeña y localizada de la muestra. Sin embargo, este estudio quedará como trabajo futuro.

4.3.4 Análisis de las muestras de ZrAlO por XPS

En esta sección se simulan los orbitales XPS, adquiridos con alta resolución, mediante la superposición de curvas teóricas con la finalidad de obtener los estados de oxidación producidos cuando se varía la temperatura del sustrato o cuando a temperatura fija, se varía el tiempo de depósito de las muestras ZRAL.

Las mediciones de XPS se realizaron usando una resolución espacial de 500 μm para el haz de rayos X, se calibró con Ag 3d_{5/2} en posición 367.60 eV y resolución de 1.00 eV, usando la radiación Al K $_{\alpha}$ (hv=1486.60 eV) a un paso de energía CAE de 20 eV para los espectros de alta resolución. Las muestras se erosionaron con iones de argón durante 30 segundos con 3 kV y 0.11 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$. Se asocia una incertidumbre del 5% en las mediciones de energía de enlace (BE) para los cálculos de las deconvoluciones, de acuerdo con la desviación estándar de los materiales de referencia. Las deconvoluciones se realizaron según lo descrito por G. Beamson y G. Hoflund [Beamson, 1992; Hoflund, 2000], usando extracción de fondo y línea de base tipo Shirley mediante el programa de análisis SDP v 4.1.

Se realizaron deconvoluciones de espectros de XPS de las muestras ZRAL para los picos asociados a los orbitales O 1s, Al 2p y Zr 3d. Todas las posiciones de los orbitales están referidas al orbital del oro Au 4f_{7/2}, localizado en 84.00 eV [Son, 2005]. Se obtuvieron espectros de XPS en películas de referencia de ZrO₂ cristalino*, γ -Al₂O₃, Al₂O₃ amorfo*, silicio cristalino y SiO₂ amorfo⁺. Para el ZrO₂ se obtuvieron los orbitales Zr 3d_{5/2} y 3d_{3/2} en 183.10 y 185.5 eV, respectivamente, con una resolución (FWHM) de 1.62 y 1.67 eV. La diferencia de energía del doblete es de 2.4 eV. Para γ -Al₂O₃, el orbital Al 2p se obtuvo en 75.10 eV, y el orbital O 1s en 531.02 eV. Para el Al₂O₃ amorfo el orbital Al 2p estuvo en la misma posición, 75.10 eV, mientras que el pico O 1s se obtuvo en 531.30 eV. En la muestra de silicio cristalino el orbital Si 2p se situó en 99.50 eV y el pico relacionado con silicio en el SiO₂ térmico se localizó en 103.50 eV.

En la figura 4.29 se presentan los orbitales Zr 3d, Al 2p y O 1s de las muestras ZRAL con distintas temperaturas, con sus correspondientes deconvoluciones.

El orbital Zr 3d se deconvoluciona con cuatro curvas, dos de ellas se asocian con el compuesto ZrAlO donde la componente del doblete Zr 3d_{5/2} se localiza en 183.2 eV y la componente Zr 3d_{3/2} está en 185.6 eV. Las otras dos curvas están asociadas al estado de oxidación Zr³⁺ (que corresponde a Zr₂O₃) cuyas posiciones varían entre 181.59 y 181.97 eV para Zr 3d_{5/2}, más 2.4 eV en cada caso para Zr 3d_{3/2}. Este estado de oxidación puede deberse al efecto del bombardeo de iones de Ar⁺, pues se ha comprobado que este tipo de ataque altera la estequiometría del ZrO₂ debido a que cambia el estado de oxidación del zirconio de Zr⁴⁺ a Zr³⁺, Zr²⁺, Zr⁺ y Zr⁰ dependiendo del flujo del haz de iones de Ar⁺ que se introduzca [Smentkowski, 2000; Morant, 1992; 1989]. En el caso de la muestra de referencia de ZrO₂ el orbital O 1s se sitúa en 530.8 eV, mientras que para las muestras de ZrAlO este mismo orbital se encuentra en 530.9 eV. Sin embargo existe otra componente a energía de enlace mayor situada en 532.4 eV en ZrO₂, y varía de 531.7 hasta 532.4 eV en el óxido ternario. Esta componente corresponde nuevamente al estado de oxidación Zr³⁺ del compuesto Zr₂O₃. El orbital Al 2p tiene un solo pico central y se ubica en 74.92 eV, desplazándose hacia energías mayores hasta 75.13 eV cuando aumenta la temperatura y la cantidad de aluminio en la película.

* Películas producidas en el laboratorio por rocío pirolítico.

⁺ Crecido térmicamente en el laboratorio.

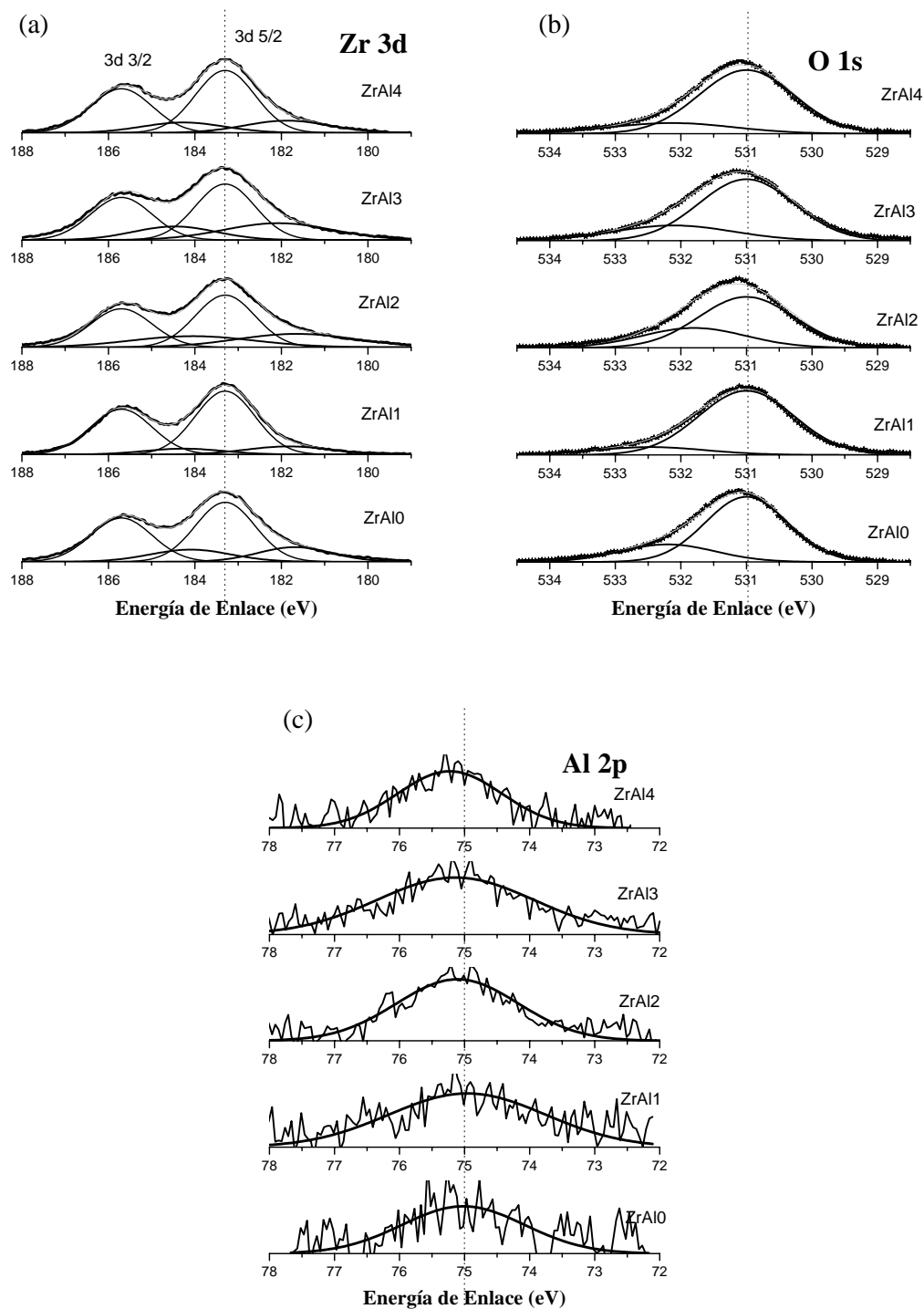


Fig. 4.29 Deconvoluciones de los orbitales (a) Zr 3d, (b) O 1s y (c) Al 2p de las muestras ZRAL con temperatura variable.

Los corrimientos arriba mencionados, que muestran el cambio de la energía de enlace de cada orbital para cada muestra, se presentan en la tabla 4.10

Tabla 4.10 Energías de enlace en eV de los orbitales Zr 3d, Al 2p y O 1s para las muestras ZRAL con diferentes temperaturas de sustrato

Muestra	T _s (°C)	Zr 3d				Al 2p	O 1s	
		ZrAlO		Zr ₂ O ₃		ZrAlO	ZrAlO	Zr ₂ O ₃
ZRAL0	350	183.20	185.60	181.59	184.00	74.92	530.90	532.10
ZRAL1	375	183.20	185.60	181.74	184.14	74.86	530.90	532.37
ZRAL2	450	183.20	185.60	181.55	183.95	75.01	530.90	531.70
ZRAL3	475	183.20	185.60	181.97	184.37	75.03	530.90	532.01
ZRAL4	500	183.20	185.60	181.77	184.17	75.13	530.90	532.04

La energía de enlace en el orbital Zr 3d aumenta para el compuesto ternario con respecto a la energía del ZrO₂ cristalino. Lo mismo ocurre para el orbital de oxígeno asociado a enlaces Zr-O. Por otro lado, el orbital Al 2p tiene un comportamiento creciente y tiende a la energía del Al₂O₃ amorfo. Esto puede ser debido al aumento en la concentración de aluminio en las películas a medida que se aumenta la temperatura de depósito. Sin embargo, no llega a alcanzar el valor de la energía de enlace del óxido de aluminio puro. Igualmente, la energía de enlace del orbital O 1s, asociado a enlaces Al-O, es menor que la que tiene el Al₂O₃ aunque la diferencia es también pequeña, de 0.1 a 0.4 eV dependiendo de la estructura cristalina del Al₂O₃. Los cambios observados en la energía de enlace son muy pequeños y cercanos al límite de resolución del equipo, por lo que deben tomarse con reserva.

Las películas de ZrAlO que se prepararon a 500°C con diferentes tiempos de depósito se analizaron bajo el mismo procedimiento. Las deconvoluciones de los orbitales Zr 3d, Al 2p y O 1s se presentan en la figura 4.30 y los valores de las energías de enlace se muestran en la tabla 4.11.

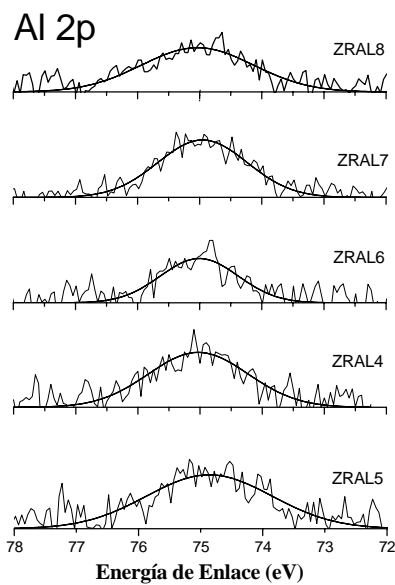
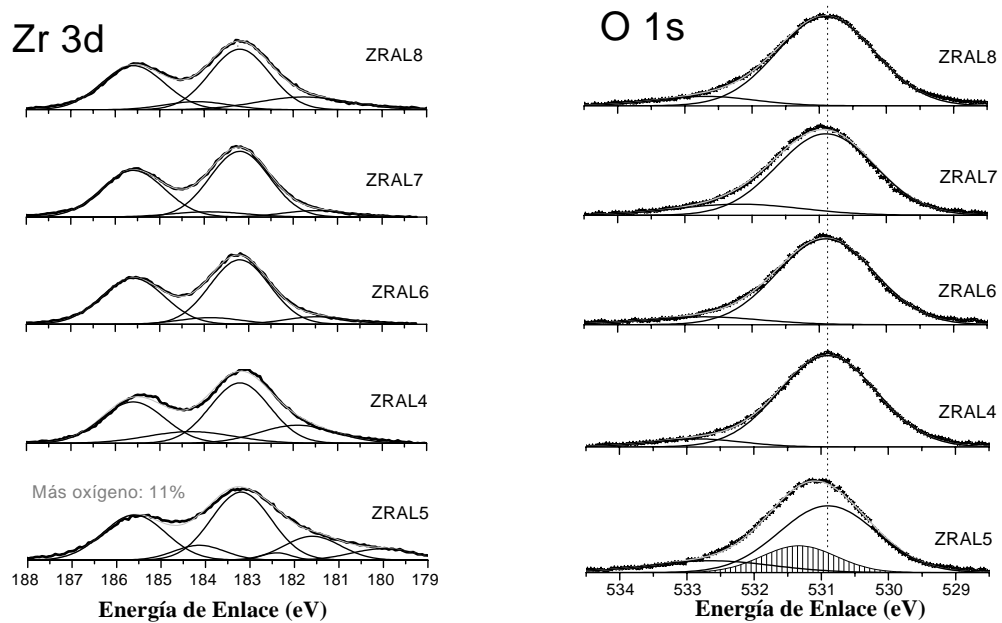


Fig. 4.30 Deconvoluciones de los orbitales (a) Zr 3d, (b) O 1s y (c) Al 2p de las muestras ZRAL con tiempo de depósito variable.

Tabla 4.11 Energías de enlace en eV de los orbitales Zr 3d, Al 2p y O 1s de las muestras ZRAL con diferentes tiempos de depósito

Muestra	t _d (min)	Zr 3d				Al 2p	O 1s	
		ZrAlO		Zr ₂ O ₃		ZrAlO	ZrAlO	Zr ₂ O ₃
ZRAL5**	1	183.20	185.60	181.60	184.14	74.86	530.90	532.65
ZRAL4	3	183.20	185.60	181.91	184.31	75.03	530.90	532.85
ZRAL6	5	183.20	185.60	181.46	183.86	75.01	530.90	532.73
ZRAL7	7	183.20	185.60	181.49	183.89	74.95	530.90	532.19
ZRAL8	9	183.20	185.60	181.76	184.16	75.03	530.90	532.69

**Esta muestra tiene además en Zr 3d picos en 180.00 y 182.40 eV correspondiente a Zr²⁺ y para O 1s 531.35 eV.

El comportamiento de la energía de enlace como función del tiempo de depósito, es similar al que se presenta para las muestras con diferentes temperaturas. Los orbitales Zr 3d y O 1s que corresponden al ZrAlO se localizan en las mismas posiciones que en el caso anterior. Esto indica que para esta temperatura de sustrato (500 °C), siempre se forma el óxido ternario ZrAlO, sin importar el tiempo de depósito. En el caso de la muestra ZRAL5 se observaron otras contribuciones en la deconvolución del doblete Zr3d, estos picos se localizaron a 180.0 y 182.40 eV que indican el estado de oxidación Zr²⁺, correspondiente al compuesto ZrO. Asimismo, en el orbital de oxígeno O 1s aparece un pico en 531.35 eV, que corresponde al compuesto mencionado. Este estado de oxidación, es producto de la erosión con el haz de iones de argón. El hecho de que el estado Zr²⁺ sólo se observe en la muestra ZRAL5, puede deberse a que, en ella, el tiempo de depósito fue únicamente de un minuto, lo que puede resultar en una muestra poco densa y susceptible a la erosión iónica. En el caso del orbital Al 2p, se observa que la energía de enlace es menor a la del óxido de aluminio, como en el caso anterior. Sin embargo, los valores como función del tiempo de depósito oscilan alrededor de los 75.00 eV. Esto significa que la composición química de este conjunto de muestras es prácticamente la misma.

De estos resultados se puede concluir que, bajo las condiciones de depósito anteriores, se obtiene el óxido ternario ZrAlO; el tiempo de depósito determina tanto el espesor de la película como la interdifusión de especies que producen la interfaz. La temperatura influye en la incorporación de aluminio y por ende, en las propiedades finales de la película incluyendo la formación de la interfaz con el sustrato.

El análisis anterior permitió elegir un intervalo de condiciones de preparación de películas de ZrAlO para su incorporación en estructuras MOS.

4.4 Propiedades eléctricas del ZrAlO en estructuras MOS y efecto del RTA

El estudio de las propiedades eléctricas del material ZrAlO es fundamental para identificar si éste es apto para aplicaciones futuras como dieléctrico de compuerta en dispositivos electrónicos. Por este motivo se elaboraron estructuras MOS usando silicio cristalino de baja resistividad ($1-2 \Omega\text{cm}$) como sustrato y como aislante el óxido de zirconio aluminio. Se evaporaron electrodos de aluminio para formar la compuerta. La caracterización eléctrica consistió en medir propiedades de corriente-voltaje (I-V) y de capacitancia-voltaje (C-V).

Como se observó en resultados anteriores, las curvas I-V en estructuras MOM mostraron atrapamiento de carga. Experimentos similares en estructuras MOS mostraron comportamientos semejantes. Para tratar de reducir esta carga atrapada y mejorar otros aspectos de la película aislante, como la densificación, se efectuaron recocidos térmicos rápidos en estructuras MOS. Este tipo de tratamiento térmico se usa también para eliminar la carga fija que queda en el dieléctrico [De Almeida, 2003]. Los recocidos se realizaron en un horno, fabricado en el laboratorio, a base de lámparas de alta potencia (8 KW). Las muestras se colocan dentro de un tubo de cuarzo con una atmósfera controlada de nitrógeno. El enfriamiento del sistema se realiza mediante un flujo de agua. Con este sistema se lograron rampas de calentamiento de $\sim 30^\circ\text{C}/\text{seg}$.

4.4.1 Recocidos a temperatura fija

En esta parte del trabajo se determinó la influencia del recocido térmico rápido (RTA) en las propiedades eléctricas de las películas de ZrAlO incorporadas en estructuras MOS. Para este estudio se elaboraron cuatro grupos distintos de muestras, partiendo de una solución inicial de 0.025 M de acetilacetato de zirconio y 5% atómico de acetilacetato de aluminio. La temperatura de depósito fue de 475°C en la mayoría de los casos y las tasas de flujo de gas portador y director se mantuvieron fijas a 3.5 l/min y 1.5 l/min, respectivamente. Las condiciones de preparación y de recocido de los grupos estudiados se presentan en la tabla 4.12.

Tabla 4.12 Condiciones de depósito de estructuras MOS

Caso	Muestra	Estructura	T _s (°C)	V _w μl/30ml	RTA 800°C – 60 s
A	ZOA5	Si/ZrAlO/Al	475	0	N ₂
B	ZOAL4	Si/ZrAlO/Al	475	250	-
C	ZOA6	Si/ZrAlO/Al	475	250	N ₂
	ZOA7	Si/ZrAlO/Al	375	250	N ₂
	ZOAL3	Si/ZrAlO/Al	475	250	aire
D	ZOA8	Si/Al ₂ O ₃ /ZrAlO/Al	475	250	N ₂
	ZOAL1	Si/Al ₂ O ₃ /ZrAlO/Al	475	250	Al ₂ O ₃ -RTA en N ₂
	ZOAL2	Si/Al ₂ O ₃ /ZrAlO/Al	475	250	Al ₂ O ₃ -RTA en aire
E	OA1	Si/Al ₂ O ₃ /Al	475		-
	OA2	Si/Al ₂ O ₃ /Al	475		-
	OA3	Si/Al ₂ O ₃ /Al	475		N ₂
	OA4	Si/Al ₂ O ₃ /Al	475		-

En el caso A, se depositó una película de ZrAlO sobre silicio usando la solución inicial descrita anteriormente. Después del depósito se efectuó el RTA a 800°C en un ambiente de nitrógeno durante 60 segundos. En el caso B, la solución utilizada para el depósito fue agregando 250 μl de agua por cada 30 ml a la solución inicial. Esta muestra no fue sometida al tratamiento térmico. Las muestras del caso C fueron similares a las del caso B pero en este caso si se dio tratamiento térmico también a 800°C; dos muestras se recoció en N₂ y una más en aire. Para el caso D se depositó una capa intermedia muy delgada de Al₂O₃ y luego la película de ZrAlO, pues está reportado que el Al₂O₃ forma una buena interfaz con el silicio [Lee, 2004; Cho, 2002]. Estas muestras también fueron sometidas a RTA, en unos casos el RTA fue realizado al final del depósito de la estructura Si/Al₂O₃/ZrAlO (muestra ZOA8) y en otros casos se efectuó el RTA después del depósito de Al₂O₃ y luego se depositó la película de ZrAlO (muestras ZOAL1 y ZOAL2). Para evaluar si la película de óxido de aluminio puede formar una capa interfacial buena, eléctricamente hablando, entre el silicio y la película de ZrAlO, se elaboraron estructuras MOS con una película delgada de aproximadamente 35 nm de Al₂O₃ como dieléctrico. Las características de corriente-voltaje (I-V) de estos dispositivo (caso E de la tabla 4.12) se muestran en la figura 4.31.

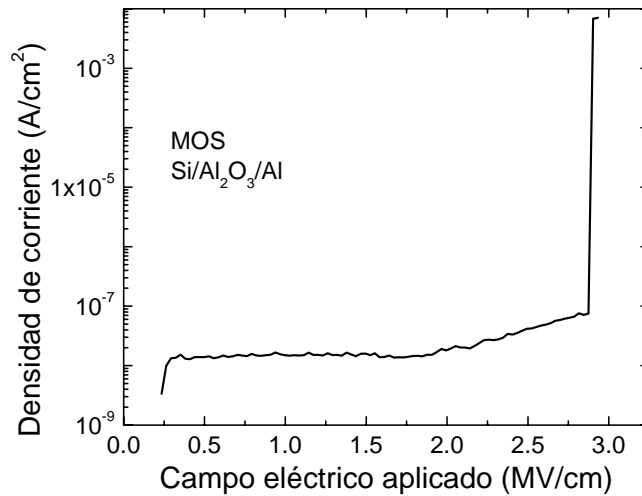


Fig. 4.31 Características de corriente-voltaje de una estructura MOS con una película de 35 nm de Al₂O₃ como dieléctrico de compuerta.

Como se puede apreciar, la densidad de corriente es relativamente baja, del orden de 10^{-8} A/cm² con un campo de ruptura dieléctrica del orden de 3 MV/cm. Por otro lado, se muestran sus características de capacitancia voltaje en la figura 4.32. El voltaje de banda plana presenta desplazamiento a lo largo del eje del voltaje. Este desplazamiento está relacionado con carga fija en el óxido de aluminio [Wolborski, 2006]. La densidad de estados de interfaz (D_{it}) tiene un valor de 3×10^{11} cm⁻²eV⁻¹ y la constante dieléctrica, calculada en la región de acumulación, es del orden de 7. Estos resultados reproducen aquellos reportados para películas de Al₂O₃ de alta calidad depositadas por rocío pirolítico [Ortiz, 2002]. Cabe mencionar que estos resultados corresponden a estructuras que no fueron sometidas al recocido térmico rápido (muestra OA4), pues se encontró que el RTA tiene un efecto negativo sobre el comportamiento eléctrico del material, ya que se incrementa la corriente de fuga considerablemente y la curva de capacitancia cuasiestática en la región de inversión se distorsiona y se satura.

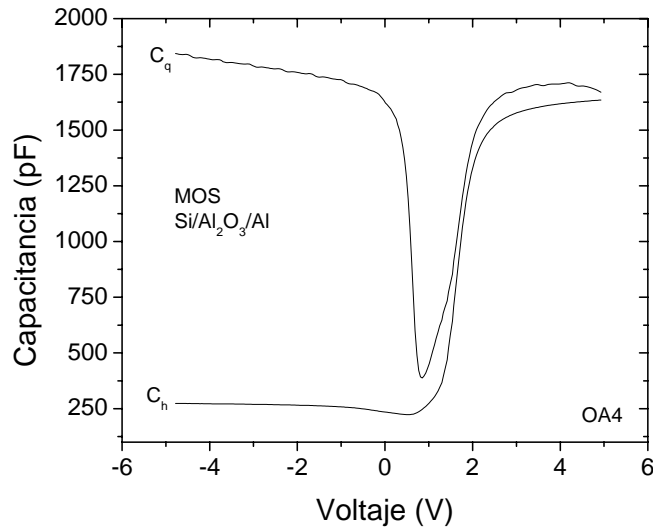


Fig. 4.32 Curvas simultáneas de capacitancia-voltaje para una estructura MOS de 35 nm de Al_2O_3 de buena calidad.

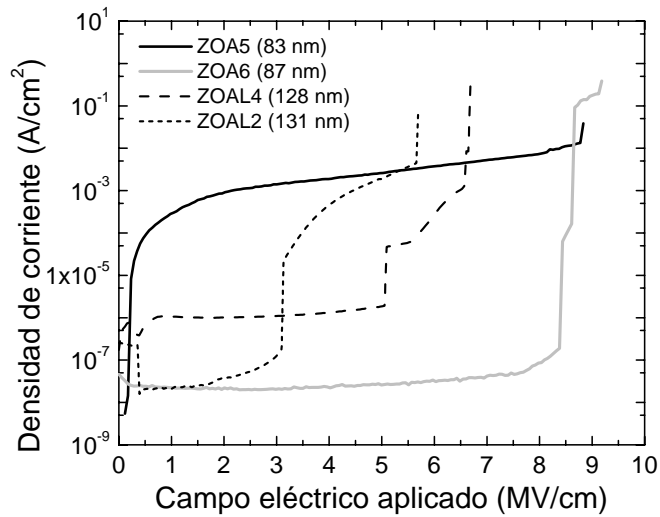


Fig. 4.33 Características I-V para las estructuras MOS de los diferentes casos.

En la figura 4.33 se muestran las características I-V para las estructuras MOS de los casos A, B, C y D. La curva que tiene mayor corriente de fuga, cercana a 10^{-3} A/cm^2 incluso después del recocido, corresponde a la muestra preparada sin agua. En contraste, se puede ver que las muestras preparadas con agua presentan densidades de corriente entre 10^{-8} y 10^{-6} A/cm^2 para campos eléctricos aplicados menores a 5 MV/cm , por lo

que el efecto del agua agregada a la solución se vuelve muy importante en las propiedades eléctricas de las estructuras MOS. La curva del caso B, cuya solución se preparó con agua pero a la que no se le dio RTA, tiene una densidad de corriente de 10^{-6} A/cm², que es relativamente baja, pero es mas alta que aquellas que tienen recocido, al menos en la región de campos eléctricos no muy elevados. La curva representativa del caso C es la que presenta menor corriente de fuga y un campo de ruptura dieléctrica elevado, mayor a 8 MV/cm. Finalmente la muestra que tiene una película de Al₂O₃ intermedia tiene densidad de corriente baja para campos aplicados pequeños y luego se observa un escalón debido a carga atrapada, su ruptura dieléctrica también es menor, alrededor de 5 MV/cm.

Se obtuvieron las características de capacitancia-voltaje de estas mismas muestras y se encontró que sólo para las muestras con la película interfacial de Al₂O₃ recocidas al final, fue posible obtener las curvas simultáneas de C-V, es decir, la capacitancia cuasiestática (C_q) y la de alta frecuencia (C_h), las cuales se muestran en la figura 4.34. No se pudo obtener la curva de capacitancia cuasiestática en ningún otro caso. Esta situación se atribuye a una densidad de estados alta en la interfaz.

Cabe mencionar que durante la revisión bibliográfica realizada para este trabajo, no se encontraron reportadas mediciones simultáneas de capacitancia a alta frecuencia y cuasiestática. Esto habla de la dificultad de obtener C_q , como aquí se ha constatado. Sin embargo, sigue siendo una manera de evaluar la calidad del dieléctrico y de obtener otros parámetros. Por lo que debe resaltarse el esfuerzo realizado en esta investigación para obtener C_q y C_h simultáneamente.

Las curvas de C-V de las muestras de los casos A, B y C, presentan en general valores grandes de C_h , dando como resultado valores de la constante dieléctrica entre 12 y 17, como se indica en la tabla 4.13. En contraste, las muestras del caso D (con la capa interfacial de Al₂O₃) presentan menor capacitancia como era de esperarse. Los dos tipos de muestras preparadas en el caso D, presentan resultados diferentes. En la muestra ZOA8 se depositó la capa de Al₂O₃, en seguida la película de ZrAlO y luego se efectuó el RTA. Para las muestras ZOAL1 y ZOAL2 se depositó la capa de Al₂O₃ a la que se dio el RTA y posteriormente se depositó la película de ZrAlO. En la figura 4.35 se observa la curva C_h de la muestra ZOAL1. Como se vio anteriormente para la estructura Si/Al₂O₃/Al, el recocido no es favorable directamente al Al₂O₃. Se ha visto que la

temperatura de recocido afecta las características eléctricas del Al_2O_3 , cambiando el voltaje de ruptura dieléctrica, la corriente de fuga e incluso el corrimiento en el voltaje de banda plana [Cho, 2002].

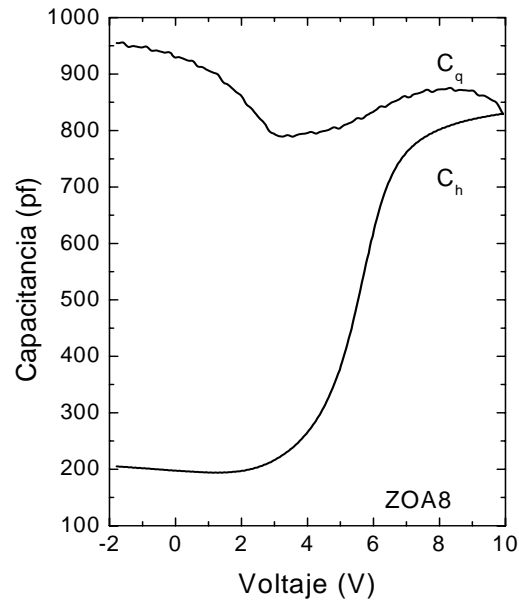


Fig. 4.34 Características C-V de la estructura $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrAlO}/\text{Al}$.

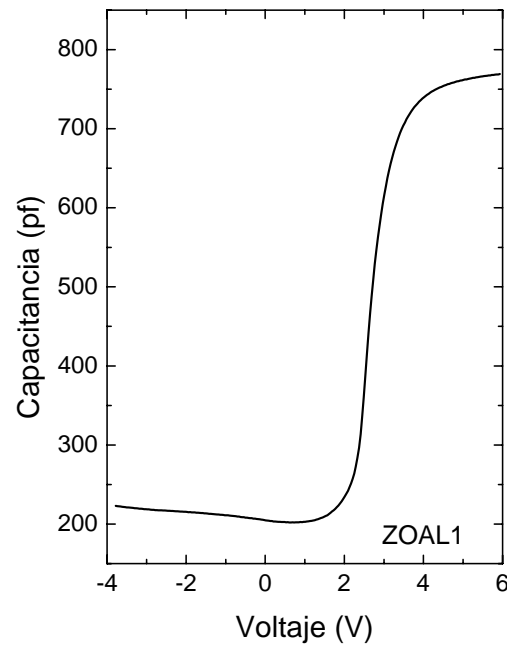


Fig. 4.35 Capacitancia de alta frecuencia para la estructura $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrAlO}/\text{Al}$ con RTA a la capa de Al_2O_3 .

Tabla 4.13 Características físicas medidas para todos los grupos de muestras

Caso	Muestra	Estructura	n	T (nm)	C (pF)	k	EOT (nm)	V _{FB} (V)
A	ZOA5	ZrAlO	2.123	83.4	1874	17.08	19.0	0.53
B	ZOAL4	ZrAlO	1.96	128.6	1002	14.08	35.6	-1.9
C	ZOA6	ZrAlO	2.089	87.1	1580	15.04	22.6	3.13
C	ZOA7	ZrAlO	2.12	64.9	2042	14.49	17.5	0.45
D	ZOA8	Al ₂ O ₃ /ZrAlO	1.929	118.6	829	10.75	43.0	5.57
D	ZOAL1	Al ₂ O ₃ /ZrAlO	1.897	150	766	12.56	46.6	2.69
D	ZOAL2	Al ₂ O ₃ /ZrAlO	1.916	131.3	650	9.33	54.9	2.84
E	OA1	Al ₂ O ₃	1.647	127.4	507	7.06	70.4	7.33
E	OA2	Al ₂ O ₃	1.645	163.4	413	7.38	86.4	8.49
E	OA3	Al ₂ O ₃	1.701	37	1607	6.50	22.2	2.69
E	OA4	Al ₂ O ₃	1.639	35.1	1634	6.27	21.8	1.61
E	OA4	Al ₂ O ₃	1.607	35	1276	4.88	28.0	1.93

EOT es el espesor equivalente de óxido, definido en la sección 2.4.

C es la capacitancia del dieléctrico, es decir, C_h medida en acumulación.

En la tabla 4.12 se presentan, además de la constante dieléctrica, los valores calculados del espesor equivalente de óxido y el voltaje de banda plana. El voltaje de banda plana se obtuvo a partir de las curvas de capacitancia de alta frecuencia usando la expresión de la ecuación (2.7).

$$V_{FB} = \frac{\partial^2}{\partial V^2} \left(\frac{1}{C_h(V)^2} \right) \quad (2.7)$$

En todos los casos, se observó un corrimiento de V_{FB} . En general estos corrimientos fueron hacia voltajes positivos, lo que indica que hay carga fija negativa en el óxido.

Se obtuvo la densidad de estados de interfaz (Dit) de estas estructuras MOS mediante la siguiente expresión:

$$Dit = \left[\left(\frac{1}{C_q} - \frac{1}{C_{ox}} \right)^{-1} - \left(\frac{1}{C_h} - \frac{1}{C_{ox}} \right)^{-1} \right] \times \frac{10^{-12}}{Aq} \quad (4.10)$$

La ecuación 4.10 es útil ya que únicamente se requieren los datos experimentales de las curvas de C-V para calcular la densidad de estados de interfaz [Nicollian, 1982]. Existen otros métodos relativamente sencillos para calcular Dit, como la propuesta por K. Lehovec [Lehovec, 1967], sin embargo esta última solo se obtiene para el voltaje de

banda plana y no en todo el intervalo de voltajes. La densidad de estados de interfaz suele presentarse en función de la energía (E_T) tomando como cero el centro de la brecha prohibida (gap). Para tener esta representación debe relacionarse el voltaje medido con esta energía, la cual está dada por:

$$E_T = \psi_S - \phi_B \quad (4.11)$$

donde ψ_S es el doblamiento de las bandas y ϕ_B es el potencial del bulbo que se calcula a partir de:

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_D}{n_i} \right) \quad (4.12)$$

aquí N_D es la concentración de donadores en el material semiconductor y n_i es la concentración intrínseca de portadores del mismo. Finalmente, el doblamiento de las bandas se relaciona con el voltaje aplicado en la compuerta (V_G) mediante la siguiente ecuación:

$$\psi_S - \psi_0 = \sum_{V_G} \left(1 - \frac{C_q}{C_{ox}} \right) (2V_{STEP}) \quad (4.13)$$

C_q es la capacitancia a baja frecuencia y V_{STEP} es el paso de voltaje en la medición. El valor de $\psi_S - \psi_0$ evaluado en el voltaje de banda plana se toma como referencia del cero para eliminar la indeterminación. De esta manera se tienen todos los elementos para obtener las curvas de D_{it} vs. E_T .

En la figura 4.36 se muestra la gráfica de la densidad de estados de interfaz como función de la energía medida a partir del centro de la brecha prohibida o gap para la estructura que tiene Al_2O_3 como óxido de compuerta.

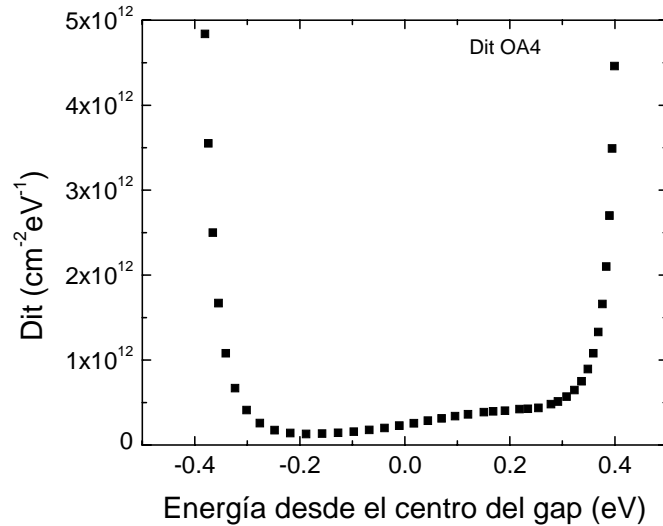


Fig. 4.36 Densidad de estados de interfaz de la película de Al_2O_3 .

En los resultados anteriores se pudo ver que cuando la película de ZrAlO se deposita directamente sobre el silicio, la densidad de estados de interfaz es muy alta por lo que no permite la obtención de la curva C_q . Por el contrario, cuando se deposita la capa interfacial de Al_2O_3 se forma una mejor interfaz con el silicio disminuyendo la densidad de estados de interfaz, permitiendo con ello la obtención de C_q .

El papel que juega la capa interfacial de Al_2O_3 dentro de la estructura MOS, no es fácil de entender, pues a pesar de que su densidad de estados de interfaz es relativamente baja, presenta corriente de fuga alta, lo que sugiere que hay carga atrapada en el dieléctrico. Hsieh reportó que para algunos óxidos el proceso de RTA puede producir enlaces incompletos, dejando estados donadores o aceptores, dependiendo de la tasa de calentamiento [Hsieh, 1994]. Estos estados creados favorecen el transporte de carga a través del material produciendo corrientes de fuga altas. Este efecto está ocurriendo probablemente para la película de Al_2O_3 , pues en lugar de registrar un mejor desempeño del dispositivo MOS las curvas C-V pierden calidad cuando se efectúa el RTA.

4.4.2 Variación de la temperatura de recocido

La temperatura de recocido es en muchos casos un factor importante que determina las características eléctricas de películas aislantes incorporadas en estructuras MOS. Por esta razón se estudiaron muestras con diferentes temperaturas de recocido. Con base en los resultados anteriores, se eligió preparar muestras con la capa interfacial de óxido de aluminio (caso D), pues en ellas fue posible obtener las curvas de capacitancia cuasiestática y de alta frecuencia simultáneamente. Las temperaturas de recocido estudiadas fueron 600, 700, 800 y 850°C, con un tiempo de un minuto. Adicionalmente se estudió una muestra con temperatura de 800°C pero con dos minutos de recocido. En la tabla 4.14 se presentan las condiciones de recocido de este conjunto de muestras.

Tabla 4.14 Condiciones de los tratamientos térmicos

Muestra	Estructura	RTA		
		T (°C)	Tiempo (min)	Atmósfera
ZOAL5	Si/Al ₂ O ₃ /ZrAlO/Al	600	1	N ₂
ZOAL6	Si/Al ₂ O ₃ /ZrAlO/Al	700	1	N ₂
ZOAL7				
ZOAL8	Si/Al ₂ O ₃ /ZrAlO/Al	800	1	N ₂
ZOL1				
ZOL2				
ZOAL9				
ZOL3	Si/Al ₂ O ₃ /ZrAlO/Al	850	1	N ₂
ZOL4				
ZOAL10	Si/Al ₂ O ₃ /ZrAlO/Al	800	2	N ₂

Las mediciones de capacitancia-voltaje indican que los recocidos efectuados a temperaturas menores de 800°C no mejoran la calidad de las estructuras, pues no es posible obtener la curva C_q . Por otro lado, las muestra que presentaron mejores características fueron las recocidas a 850°C. En estas muestras la curva C_q se define mejor que en los casos anteriores, como se observa en la figura 4.37. Además la película de ZrAlO permanece amorfa después del recocido según lo indica el análisis de rayos X (no mostrados).

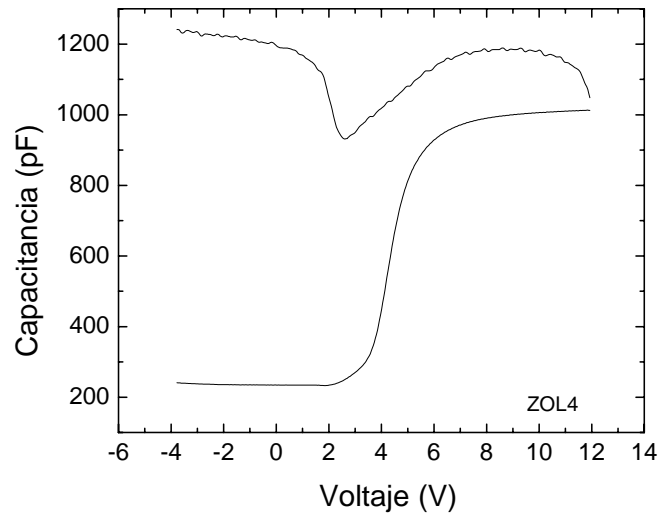


Fig. 4.37 Gráfica de C-V de la muestra ZOL4 recocida a 850 °C.

Las características I-V de la muestra recocida a 850°C se muestran en la figura 4.38. Esta presenta una densidad de corriente de 10^{-8} A/cm² y un campo de ruptura dieléctrica entre 1 y 3 MV/cm.

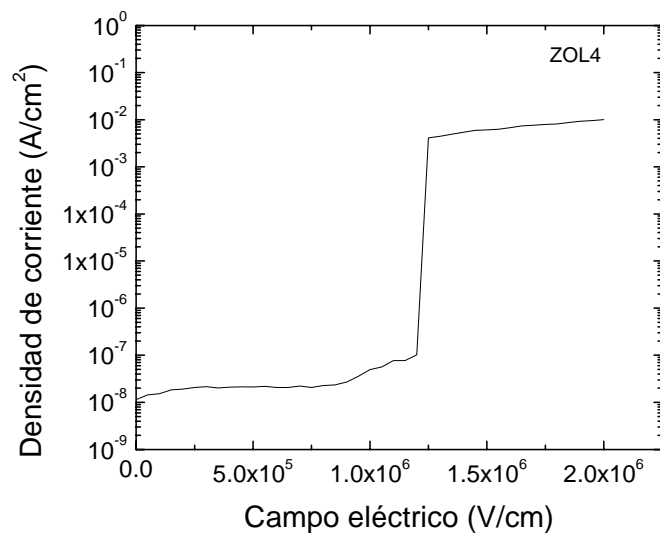


Fig. 4.38 Características I-V de la muestra recocida a 850°C durante 1 minuto.

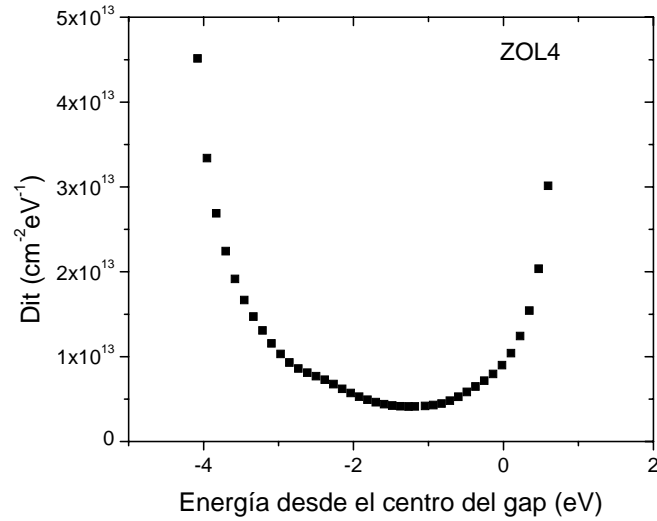


Fig. 4.39 Densidad de estados de interfaz para la estructura Si/Al₂O₃/ZrAlO/Al recocida a 850°C durante 1 min.

La densidad de estados para la muestra ZOL4 es de 4×10^{12} 1/cm²eV en su punto mínimo como puede verse en la figura 4.39. Este valor es grande comparado con el que se obtiene para el óxido de aluminio que es de 1×10^{11} cm⁻²eV⁻¹ también en su mínimo. La constante dieléctrica, el espesor equivalente y el voltaje de banda plana de las muestras representativas de este estudio se resumen en la tabla 4.15, en donde se puede ver que la constante dieléctrica total toma un valor alrededor de 11. Este valor relativamente bajo se debe a que la capacitancia de la capa de óxido de aluminio domina en el valor de la capacitancia total.

Tabla 4.15 Características de algunas muestras con RTA

Muestra	RTA	C _h (pF)	t (nm)	k	EOT (nm)	V _{FB} (V)
ZOL2	800°C, 1min	828	124.4	11.21	43.2	7.33
ZOL3	850°C, 1min	896	110.7	10.80	39.9	5.05
ZOL4-2	850°C, 1min	1012	100.0	11.02	35.4	4.17
ZOL4-3	850°C, 1min	939	110.0	11.24	38.1	4.53

La constante dieléctrica total ($k = 11$), obtenida en estas muestras con capa de óxido de aluminio, tiene un valor aceptable para este tipo de estructuras MOS. Si se analiza la contribución del óxido ternario ZrAlO en la capacitancia total, se obtiene que éste último cuenta con una constante dieléctrica alrededor de 17, lo cual es un valor

relativamente alto y lo hace atractivo desde el punto de vista de sus aplicaciones. Este óxido ternario no sólo es atractivo por tener un valor alto de k , sino porque es estable químicamente y se mantiene amorfo incluso después de los tratamientos térmicos rápidos, esto es importante ya que en los procesos usados actualmente para la fabricación de microcircuitos se realizan este tipo de tratamientos postdepósito. Por otro lado, el depósito de la capa intermedia de Al_2O_3 permite obtener mejores mediciones de capacitancia pues se disminuye la densidad de estados de interfaz. A pesar de que, en los experimentos realizados, el Al_2O_3 tiende a formar una interfaz más gruesa con el silicio (~ 3.8 nm) que la que forma el propio ZrAlO (~ 2.99), ésta es de mejor calidad pues se asemeja a la del SiO_2/Si . Esto hace que tenga menos defectos y como resultado, presente una densidad de estados de interfaz menor. Adicionalmente se observó que el Al_2O_3 limita la difusión de las diferentes especies hacia el substrato, lo que produce una estructura mucho más estable cuando se somete a cambios drásticos de temperatura como son los procesos de RTA. Es por esto que, controlando el depósito de Al_2O_3 con mayor precisión para formar películas aún más delgadas, es posible obtener estructuras MOS con características adecuadas para reemplazar al SiO_2 como dieléctrico de compuerta.

4.5 Aplicación de películas de ZrAlO en dispositivos electroluminiscentes

Debido a las propiedades dieléctricas encontradas en las películas de ZrAlO , como son su constante dieléctrica alta y un campo de ruptura dieléctrica grande, se propuso aplicar estas películas en dispositivos electroluminiscentes del tipo MISIM.

4.5.1 Luminiscencia

Los átomos pueden emitir luz espontáneamente cuando sus electrones se encuentran en estados excitados y decaen a un nivel de menor energía por medio de transiciones radiativas. En los sólidos, estos procesos radiativos se conocen como luminiscencia. Ésta puede generarse por varios mecanismos, por ejemplo la fotoluminiscencia que es excitada por fotones, la cátodoluminiscencia por rayos catódicos o haces de electrones, la electroluminiscencia por campos eléctricos y la quimioluminiscencia producida por reacciones químicas.

En términos generales, los procesos de emisión de luz ocurren de la siguiente manera: Primero deben transferirse electrones al estado excitado, los cuales se relajan al estado disponible de menor energía, generándose la emisión de fotones. El electrón cae al estado base siempre y cuando haya disponible un nivel vacío o hueco. Al caer a este estado, se emite un fotón con energía $E=h\nu$, como se encuentra representado en la figura 4.40.

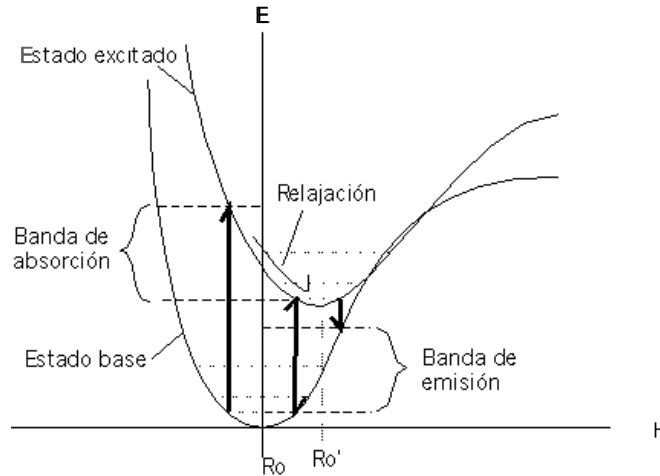


Fig. 4.40 Procesos de emisión de luz a nivel atómico

La fotoluminiscencia se usa frecuentemente para el estudio de materiales semiconductores. El propósito más común es desarrollar dispositivos electroluminiscentes como diodos emisores de luz o diodos láser. Para ello es necesario conocer de antemano los mecanismos de emisión de luz del material bajo estudio. Para hacerlo, se usa la espectroscopia de fotoluminiscencia, la cual consiste en excitar una muestra con una fuente de luz en un intervalo de longitudes de onda y medir la intensidad el espectro de emisión en cada una de ellas [Fox, 2001].

4.5.2 Dispositivos electroluminiscentes

Las primeras observaciones sobre electroluminiscencia (EL) se realizaron a principios del siglo XX pero es difícil decir quién fue en realidad el primero en observar la emisión de luz debida a la acción directa de campos eléctricos en un semiconductor. Los primeros reportes fueron completamente fenomenológicos, uno de ellos atribuido a

Round en 1907. Fue hasta 1936 que George Destriau descubrió que se podía excitar un material luminiscente al aplicarle un campo eléctrico. Fue él quien dio el nombre a este fenómeno al observarlo en polvos de compuestos II-VI bajo campos en corriente alterna [Gumlich, 1998].

Así comenzó la investigación en esta rama, la cual tuvo gran desarrollo durante la Segunda Guerra Mundial. Simultáneamente hubo avances tanto en pantallas para radares (que repercutió en mejores tubos de rayos catódicos para televisores) como en la producción de contactos conductores transparentes. Todo esto hizo posible una nueva generación de aparatos electrónicos.

En un principio la investigación se enfocó en la electroluminiscencia de materiales en polvo para obtener lámparas brillantes que requirieran potencia mínima. Sin embargo, el interés decayó cuando se determinó que los tiempos de vida eran muy cortos y la eficiencia de iluminación era baja. No fue sino hasta la década de 1960 que fueron elaborados los primeros dispositivos en película delgada por Vlasenko y Jaremko [Müller, 1993; Vlasenko, 1965] y años más tarde Inoguchi y sus colaboradores [Inoguchi, 1974; 1997] obtuvieron electroluminiscencia en películas delgadas de ZnS:Mn con excelentes propiedades y tiempos de vida largos. El éxito de los dispositivos de Inoguchi se debió a que el material aislante encapsulaba completamente a la capa activa, protegiéndola de la ruptura eléctrica cuando los valores de la densidad de corriente local fueran altos. Casi diez años más tarde, se comenzó la producción industrial de dispositivos EL monocromáticos y hasta la fecha continúa el interés por la obtención de pantallas multicolores, entre otras aplicaciones. El color de la emisión se ha logrado controlar añadiendo diferentes tipos de centros luminiscentes a la matriz y actualmente ya se están manufacturando pantallas planas para teléfonos celulares y palms [Kim, 2004]. Los materiales activos más usados se basan en sulfuros y selenuros por su alta brillantez y tiempos de vida largos. Sin embargo, recientemente se están investigando materiales basados en óxidos, pues se espera que sean más estables que los sulfuros en aplicaciones de pantallas planas [Hao, 2004; Kitai, 2003; Minami, 2003 a, 2003 b].

Hay varios tipos de dispositivos EL según su estructura y modo de operación. Estos pueden ser de polvos EL operados en corriente directa (DCPEL, por sus siglas en inglés) o corriente alterna (ACPEL), o bien películas delgadas EL (TFEL) operadas en

ac o dc. Tanto los antecedentes históricos como los buenos resultados obtenidos por Inoguchi, han hecho que las investigaciones actuales estén más enfocadas a los dispositivos EL en película delgada con doble capa aislante y son los que se detallarán a continuación.

Los dispositivos EL de doble capa aislante presentan las siguientes ventajas [Ono, 1993]:

1. La doble capa de aislante protege la capa activa contra las impurezas y la humedad del exterior, asegurando su estabilidad.
2. Se previene el flujo directo de electrones desde los electrodos hacia la capa activa.
3. Las cargas atrapadas en las interfaces de las capas activa/aislante producen polarización interna, la cual incrementa el campo eléctrico efectivo en condiciones de corriente alterna. Esto aumenta la brillantez y la eficiencia luminosa.

Por otro lado, es posible controlar el color de la emisión añadiendo diferentes centros luminiscentes. El muy estudiado compuesto de ZnS:Mn, por ejemplo, produce una emisión amarilla-naranja. Los iones de tierras raras en esta misma matriz de sulfuro de zinc (ZnS) producen emisión verde (Tb), azul (Eu) o rojo-naranja (Sm,F).

La electroluminiscencia en estos dispositivos ocurre en los siguientes pasos y se esquematizan en la figura 4.41:

1. Los electrones se inyectan desde los estados de interfaz entre la capa activa y la capa aislante por efecto túnel.
2. Los electrones inyectados se aceleran por los campos intensos y ganan suficiente energía cinética para excitar los centros luminiscentes o la matriz.
3. Los electrones de energía grande excitan directamente los centros luminiscentes a través de mecanismos de impacto. Cuando estos electrones en estados excitados de los centros luminiscentes hacen transiciones radiativas al estado base, se produce la emisión EL.
4. Los electrones de energía grande viajan a través de la capa activa y son atrapados finalmente en los estados de interfaz entre la capa activa y la capa aislante del lado del ánodo, causando polarización.

5. Cuando la polaridad del voltaje ac se invierte, se lleva a cabo el mismo proceso pero en dirección contraria.

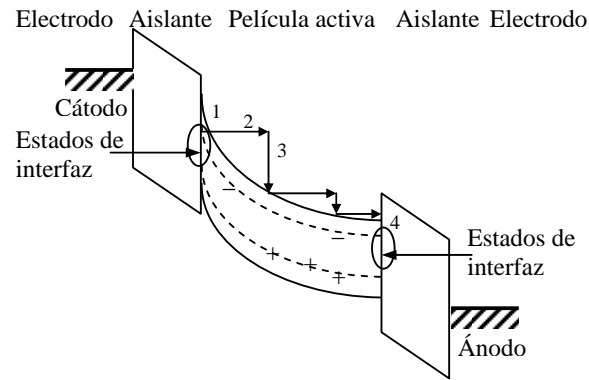


Fig. 4.41 Diagrama del mecanismo de emisión de un dispositivo EL tipo MISIM.

4.5.2.1 Papel del aislante en dispositivos EL

Un requisito indispensable para los dispositivos EL es que tengan un buen aislante. El papel principal de las capas aislantes es proteger la capa activa del rompimiento eléctrico. Además deben prevenir la difusión de iones metálicos hacia la capa activa y proporcionar estados de interfaz en las fronteras de las capas activa y aislante. Por estas razones, para que un aislante pueda aplicarse en dispositivos EL debe tener un campo eléctrico de ruptura alto (E_{bd}), constante dieléctrica alta (k), bajo número de hoyos en su estructura y buena adhesión. Además que la disipación de energía sea pequeña. Esta está definida por el llamado factor de pérdida $\tan\delta=1/2\pi fCR$, donde f es la frecuencia de operación, C es la capacitancia y R la resistencia.

4.5.3 Preparación de dispositivos EL

Como se mencionó anteriormente, los dispositivos EL en película delgada constan de una película activa que yace entre dos películas aislantes, sobre las cuales se forman electrodos para hacer contacto eléctrico.

En el presente trabajo se aprovecharon las características dieléctricas del compuesto ternario de zirconio-aluminio-oxígeno y se incorporaron como películas aislantes en

dispositivos EL a base de sulfuro de zinc impurificado con manganeso. Para lograrlo, se elaboraron estructuras del tipo metal/aislante/semiconductor/aislante/metal (MISIM).

La solución de partida para la capa aislante fue de 0.025M de acetilacetonato de zirconio disuelto en metanol, más 5% atómico de acetilacetonato de aluminio. Se agregaron 200 μ l de agua desionizada por cada 40 ml de solución. Como condiciones de depósito se usaron temperaturas del sustrato de 400, 425 y 475°C, con una tasa de flujo de gas portador de 3 l/min y de gas director de 1.5 l/min. Ambas capas aislantes fueron depositadas con las mismas condiciones en cada caso.

La película activa de ZnS:Mn se depositó usando la versión neumática de la técnica de rocío pirolítico. La solución de partida se preparó con 0.1M de acetato de zinc y 0.1M de n-n dimetiltiurea, disueltos en una mezcla de tres partes de agua desionizada y una parte de metanol. Esta solución se impurificó con dicloruro de manganeso en un 4% atómico respecto a la concentración de zinc. La temperatura de depósito fue de 500°C en todos los casos, se usó una tasa de flujo de gas de 10 l/min y una tasa de flujo de solución de 10 ml/min. Se emplearon sustratos de vidrio recubiertos con una capa conductora transparente de óxido de estaño con flúor (AI Glass Corporation). Los electrodos de prueba fueron puntos de aluminio de 1.2 mm de diámetro depositados por evaporación térmica. El esquema del dispositivo se muestra en la figura 4.42.

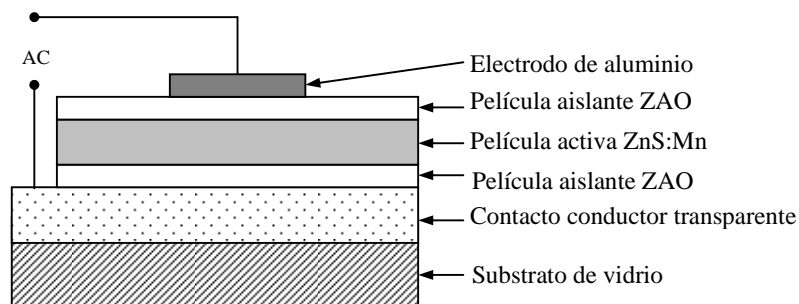


Figura 4.42: Esquema del dispositivo electroluminiscente.

El espectro de emisión EL se midió con un espectrofluorómetro Spex Fluoromax y muestra una banda ancha de emisión color amarillo ámbar, centrada en 575 nm para una señal senoidal de 10 kHz. Esta banda es típica del Mn^{2+} y se debe a las transiciones de electrones en capas internas $3d^5$ del Mn^{2+} .

Se midieron las características de brillantez-voltaje usando un medidor de luminancia Minolta LS-100. Se obtuvieron también las características de carga-voltaje (Q-V) y con ellas se calcularon las eficiencias de emisión de estos dispositivos. Para ello se utilizó un circuito de Sawyer-Tower [Ono, 1987], el cual se muestra en la figura 4.43.

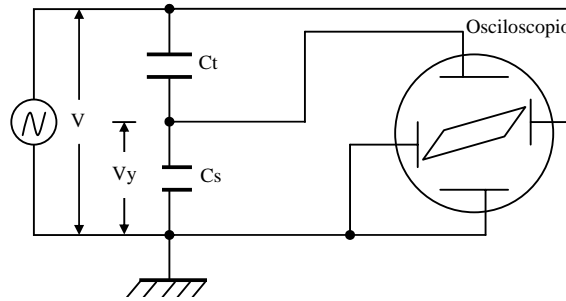


Fig. 4.43 Diagrama de un circuito Sawyer-Tower para obtener características Q-V.

Ct es la capacitancia del dispositivo EL, Cs es la capacitancia del capacitor de sensado, V es el voltaje alterno aplicado, Vy es el voltaje a través del capacitor de sensado. Con esto se tiene que la carga dentro de la estructura es $Q = CsVy$, donde debe cumplirse que $Ct/Cs \ll 1$.

Usando el circuito de Sawyer-Tower es posible estimar la potencia que entra al dispositivo y con ella calcular la eficiencia del mismo de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\eta [lm/W] = \left(\frac{\pi L [cd/m^2]}{P_{in} [W/cm^2]} \right) \times 10^{-4} \quad (4.14)$$

donde η es la eficiencia, L la brillantez y P_{in} la densidad de potencia de entrada que está dada a su vez por:

$$P_{in} = fE_{in} = \frac{2fV_{th,EL}\Delta Q}{A} = \frac{4fV_{th}Q'}{A} \quad (4.15)$$

En la expresión (4.15), E_{in} es la densidad de energía suministrada al dispositivo, ΔQ es la carga transferida, Q' es la carga que queda almacenada en el dispositivo EL cuando $V=0$. Estos parámetros se pueden ver más fácilmente en el diagrama de carga-voltaje (Q-V) mostrado en la figura 4.44. Cabe señalar que este circuito opera con una señal senoidal.

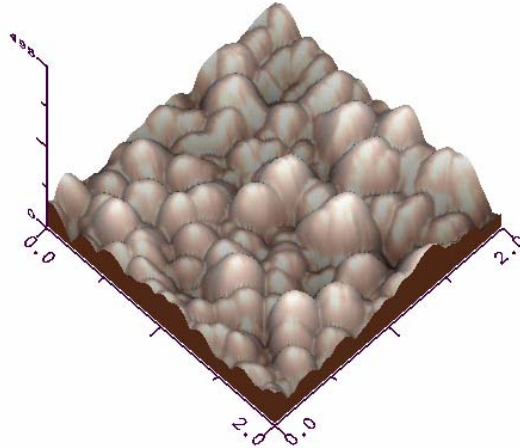


Fig. 4.45 Imagen de AFM de la superficie de la muestra depositada a 425°C.

Como se señaló en el capítulo anterior, el valor de la brecha óptica para las películas de ZrAlO fue de 5.88 eV, su campo de ruptura dieléctrica en estructuras MOM fue mayor a 6 MV/cm y la constante dieléctrica tuvo valores alrededor de 20. Se evaluó el material con la figura de mérito $\epsilon_0\epsilon_r E_{bd}$ la cual representa la máxima densidad de carga atrapada Q_{max} en la interfaz de la capa activa y la capa aislante. Esta figura de mérito tuvo un valor de 10.62 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, que es mayor a los que se obtienen para otros materiales amorfos usados como capas aislantes en dispositivos EL en película delgada y es del orden de algunos materiales cristalinos. En la tabla 4.16 se encuentran valores típicos de algunos materiales [Ono, 1993].

Tabla 4.16 Comparación de las propiedades de algunos aislantes típicos

Material	Método de depósito	ϵ_r	E_{bd} (MV/cm)	$\epsilon_0\epsilon_r E_{bd}$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Tipo de rompimiento
Y_2O_3	Haces epitaxiales	12	3-5	3-5	Local
Al_2O_3	Sputtering	8	5	4	Local
SiO_2	Sputtering	4	6	2	Local
Ta_2O_5	Sputtering	23-25	1.5-3	4-6	Local
ZrAlO	Rocío pirolítico	20	6	10.62	Local
PbTiO_3	Sputtering	150	0.5	7	Catastrófico
SrTiO_3	Sputtering	100	3	27	Catastrófico

Las películas de ZrAlO fueron incorporadas en estructuras EL del tipo metal-aislante-semiconductor-aislante-metal (MISIM), en las cuales se obtuvieron sus características de emisión EL, brillantez y eficiencia.

El espectro de emisión de los dispositivos electroluminiscentes se muestra en la figura 4.46, y presenta una banda ancha centrada en 575 nm. Ésta corresponde a la emisión característica del ZnS:Mn. En la figura 4.47 se presentan las curvas de brillantez-voltaje para muestras con diferentes condiciones de depósito. En estas curvas la brillantez aumenta rápidamente después de un voltaje umbral (V_{th}) y luego alcanza un valor de saturación. El voltaje umbral está definido como el voltaje para el cual la brillantez es de 1 cd/m^2 . En estas gráficas se puede apreciar el efecto tanto de la temperatura como del espesor del aislante en la brillantez que alcanza el dispositivo, puesto que el voltaje umbral varía dependiendo de las condiciones de preparación de cada dispositivo. El menor voltaje umbral se obtuvo para los dispositivos con capa aislante más delgada depositada a 425°C y el mayor se obtuvo a esta misma temperatura pero con un espesor de las capas aislantes mucho mayor. Los dispositivos depositados a 400°C presentaron un voltaje umbral intermedio.

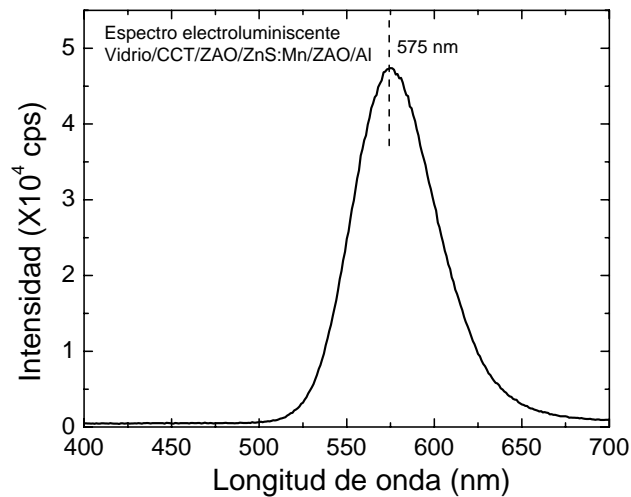


Fig. 4.46 Espectro característico de emisión del ZnS:Mn.

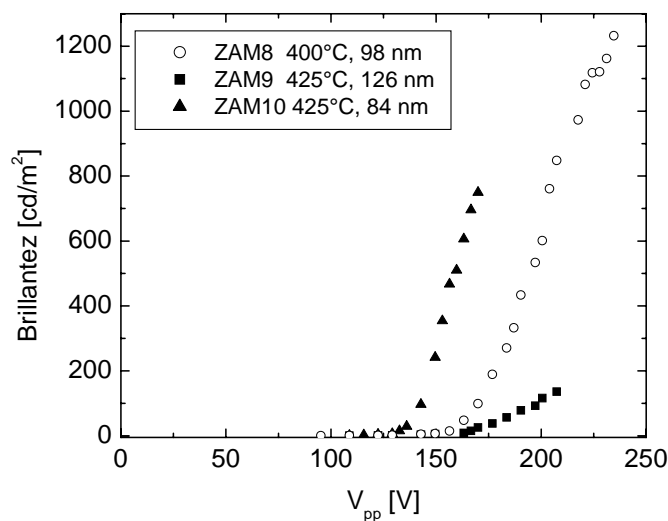


Fig. 4.47 Curvas de brillantez-voltaje para diferentes condiciones de depósito.

Finalmente, se obtuvo la densidad de potencia de entrada (P_{in}) de los dispositivos EL mediante el circuito Sawyer-Tower para una brillantez suficientemente alta en cada muestra obteniendo un diagrama de carga-voltaje (Q-V). Con esto se calculó la eficiencia (η) usando la ecuación (4.14) y los valores obtenidos están entre 1.49 y 4.36 lm/W que son valores relativamente altos. Las características Q-V obtenidas se muestran en la figura 4.48. Dado el arreglo experimental de medición, no fue posible tomar medidas de brillantez y eficiencia simultáneamente para cada punto, lo cual sería ideal para obtener la curva de eficiencia como función del voltaje además de la curva de brillantez-voltaje. Esto nos limitó a tener el valor de la eficiencia para un solo voltaje. En la tabla 4.17 se muestran los resultados obtenidos para este conjunto de muestras.

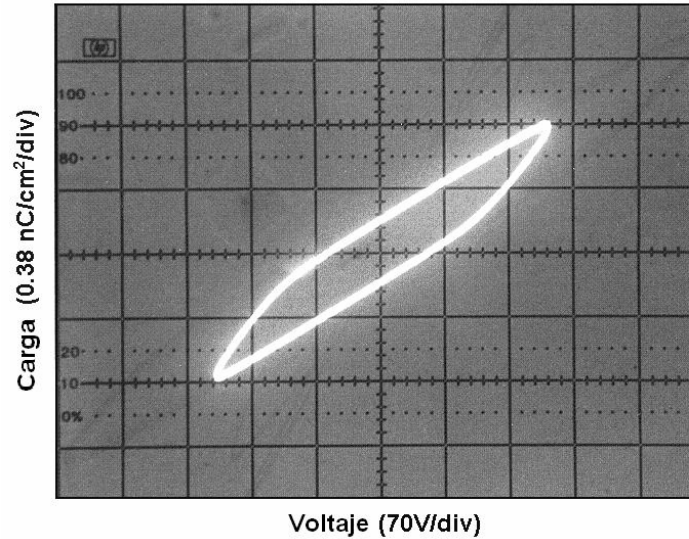


Fig. 4.48 Características Q - V de un dispositivo EL en película delgada.

Tabla 4.17 Resultados de los dispositivos EL

Muestra	T (°C)	Espesor capa aislante (nm)	n	V_{th} (V)	P_{in} (mW/cm ²)	η (lm/W)
ZAM8	400	98.1	1.84	102.81	0.83	1.78
ZAM9	425	126.6	1.85	100.62	1.19	3.17
ZAM10	425	84.2	1.76	96.25	1.22	2.64
ZZNM4	425	*	*	117.6	0.29	4.36

* No se colocó sustrato de silicio para la obtención del espesor e índice de refracción por elipsometría.

De los resultados anteriores se puede ver que el material ZrAlO presenta muy buenas características aislantes para su incorporación en dispositivos electroluminiscentes, ya que se lograron obtener voltajes umbral menores a los reportados con otros materiales aislantes como Al_2O_3 , $SiON/Al_2O_3$, óxido de titanio-aluminio o Ta_2O_5 [Krasnov, 2004; Waldrip, 2001; Kavanagh, 2004] que para la misma película activa de $ZnS:Mn$ presentaron voltajes mayores a 160V. Además la eficiencia de iluminación es también bastante grande, ya que las eficiencias reportadas están alrededor de 1 lm/W para el mismo compuesto activo [Waldrip, 2001]. Por otro lado, el ZrAlO presenta otras cualidades como buena adhesión y transparencia, que son características indispensables en dispositivos electroluminiscentes.

6. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en las diferentes etapas del presente trabajo de investigación, se pueden establecer los siguientes logros y conclusiones:

- Se obtuvo el óxido ternario ZrAlO en película delgada por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Se logró estabilizar la fase amorfa del material, mediante la incorporación de aluminio. La fase amorfa se mantiene incluso después de recocidos térmicos rápidos hasta temperaturas de 850 °C.
- Las condiciones de preparación influyen de manera importante en las características y propiedades de las películas, siendo las más importantes la temperatura del sustrato y la concentración de aluminio en solución.
- La adición de pequeñas cantidades de agua a la solución inicial, afecta fuertemente las reacciones de oxidación de los átomos de zirconio y de aluminio, propiciando la incorporación de aluminio en mayor concentración en las películas depositadas cuando se incrementa el volumen de agua.
- Algunas propiedades como el índice de refracción y el ancho de la brecha óptica, no dependen de manera apreciable de la adición de agua a la solución de partida, y siguen manteniendo valores entre aquellos que se obtienen para el Al₂O₃ y el ZrO₂.
- El efecto del agua en las características I-V de las películas de ZrAlO es reducir la densidad de corriente de fuga por lo menos un orden de magnitud en estructuras MOM y hasta cinco órdenes de magnitud en estructuras MOS.
- La constante dieléctrica calculada para dispositivos MOM fue alrededor de 24, mientras que para dispositivos MOS tuvo un promedio de 14.
- Los análisis de XPS y RBS indican que la interfaz que forma el ZrAlO con el sustrato de silicio no es suficientemente abrupta, lo que origina una densidad de estados de interfaz alta.
- El recocido térmico rápido tiene un efecto importante en las características eléctricas, pues reduce la densidad de corriente de fuga al aniquilar la carga atrapada en el dieléctrico. La temperatura óptima para realizar el RTA es de 850°C, ya que a esta temperatura se definen mejor las curvas de capacitancia cuasiestática.

- Las estructuras MOS con una capa interfacial de Al_2O_3 presentan mejores curvas de capacitancia, y es posible medir simultáneamente la capacitancia cuasiestática y la de alta frecuencia. En estas estructuras la constante dieléctrica alcanzada fue de 11.
- La capa intermedia de Al_2O_3 representa una solución viable al problema de la interdifusión entre el ZrAlO y el silicio y se podrían alcanzar valores más altos de la constante dieléctrica controlando eficazmente el espesor y calidad de dicha capa interfacial.
- Las propiedades de las películas de ZrAlO son adecuadas para su incorporación en dispositivos electroluminiscentes del tipo MISIM, ya que es un buen aislante eléctrico con campo de ruptura dieléctrica relativamente alto y presenta buena adhesión y transparencia.
- El óxido ternario ZrAlO tiene buenas características tanto eléctricas como estructurales, por lo que puede considerarse un candidato potencial en diversas aplicaciones ya sea en dispositivos de compuerta o en dispositivos electroluminiscentes, entre otras.

Trabajo a futuro

Aun es necesario seguir investigando el material ZrAlO para optimizar sus propiedades y obtener mejores respuestas en las diferentes aplicaciones.

Para ello es conveniente profundizar en las características eléctricas del ZrAlO en estructuras MOS. Esta no es una tarea sencilla, pues se ha visto que para obtener estructuras MOS con buenas propiedades deben cuidarse muchos factores, incluyendo la limpieza de los sustratos y el cuidado en la manipulación de las muestras durante y después del depósito. Sin embargo, durante el desarrollo de este trabajo se ha adquirido amplio conocimiento en el comportamiento del material, lo cual permite continuar con estas investigaciones de manera favorable. En este sentido, vale la pena estudiar cuidadosamente tanto el comportamiento de la densidad de estados de interfaz como el corrimiento en el voltaje de banda plana en estructuras con películas más delgadas de la capa interfacial de

Al_2O_3 que las estudiadas en este trabajo. Esto es con la finalidad de seguir mejorando la calidad de la interfaz silicio/aislante y a su vez evitar la disminución en la constante dieléctrica del ZrAlO debido a la presencia del óxido de aluminio en la estructura. Por otro lado, también es necesario disminuir el espesor de óxido equivalente, para que el óxido de zirconio-aluminio pueda competir de manera inmediata con el SiO_2 .

Otro aspecto relacionado y que aún falta por comprender completamente es el que se refiere a la formación de la interfaz entre el ZrAlO y el silicio, así como los procesos de difusión que intervienen. Para ello, se propone estudiar la sección transversal de las películas depositadas sobre silicio, mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Con esta técnica es posible ver las diferentes capas que crecen sobre el sustrato y las interfaces que forman, determinar sus espesores e incluso, haciendo uso de otras técnicas complementarias, es posible determinar la composición elemental de cada una de las regiones de la sección transversal. Esto permitiría comparar los resultados obtenidos por XPS y comprender mejor el comportamiento del material. Un avance en este sentido permitiría encontrar el o los parámetros clave durante la elaboración de estructuras MOS.

Es conveniente también estudiar más a fondo el efecto de los recocidos térmicos rápidos en las propiedades estructurales y eléctricas de las películas de ZrAlO , por lo que será necesario optimizar el sistema de RTA con el que cuenta el laboratorio, y hacer estudios a temperaturas más altas inclusive.

El ZrAlO representa verdaderamente una opción tecnológica ante el problema del escalamiento de circuitos integrados basados en silicio, por lo que un conocimiento más profundo del material permitirá que éste sea considerado como una alternativa real y confiable para su aplicación en dispositivos electrónicos.

7. Referencias

- Adachi, S. “Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors”, Cap.4, Kluwe Academic Publishers, Boston, E.U.A. (1999).
- Alonso, J.C. “Dióxido de silicio depositado por plasma a partir de una nueva mezcla de gases” Tesis doctoral, Facultad de Ciencias, UNAM (1991).
- Battiston, G. A., Carta, G., Gerbasi, R., Porchia, M., Rizzo, L., Rossetto, G. *J. Phys. IV* **9**, Pr8-675(1999).
- Beamson, G., Briggs, D. “High Resolution XPS in Organic Polymers” John Wiley & Sons, pp. 200- 201, Inglaterra (1992).
- Bentley, F.F., Smithson, L.D., Rozeck, A.L. “Infrared Spectra and Characteristic Frequencies $\sim 700\text{-}300\text{ cm}^{-1}$: A Collection of Spectra, Interpretation and Bibliography”, p. 1564, J. Wiley & Sons, New York (1968).
- Bessling, W.F.A., Young, E., Conard, T., Zhao, C., Carter, R., Vandervorst, W., Caymax, M., De Gendt, S., Heyns, M., Maes, J., Touminen, M., Haukka, S. *J. Non-Cryst. Solids*, **303**, 123 (2002).
- Bizarro, M., Alonso, J.C., Ortiz, A. *J. Electrochem. Soc.* **152** (11) 179-184 (2005).
- Bizarro, M., Alonso, J.C., Fandiño, J., Ortiz, A. *J. Electrochem. Soc.* **153** (7) 153-159 (2006) a.
- Bizarro, M., Alonso, J.C., Ortiz, A. *Mat. Sci. Semicond. Process.* **9** 1090-1096 (2006) b.
- Castañeda, L., Alonso, J.C., Ortiz, A., Andrade, E., Saniger, J.M., Bañuelos, J.G. *Mater. Chem. Phys.* **77**, 938 (2002).
- Chang, J.P., Lin, Y.-S., Berger, S., Kepten, A., Bloom, R., Levy, S. *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 6 (2001).
- Chase, M.W. Jr., Davies, C.A., Downey J.R. Jr., Frurip, D.J., McDonald, R.A., Syverud, A. N., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1985, 14.
- Cho, H., Park, D., Lim, K., Ko, J., Yeo, I., Park, W., Roh, J. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3177 (2002).

- Cho, M.H., Rho, Y.S., Choi, H.J., Nam, S.W., Ko, D.H., Ku, J.H., Kang, H.C., Noh, D.Y., Whang, C.N., Jeong, J. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **20**, 865 (2002).
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 67th Edition, R. C. Weast, Editor, p. D33, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, (1986-1987).
- Crouch, M. A., DeVore, T. C. *Chem. Mater.* **8**, 32(1996).
- De Almeida, R.M.C., Baumvol, I.J.R. *Surface Sci. Reports* **49** (2003).
- Dey, S.K., Wang, C.G., Tang, D., Kim, M.J., Carpenter, R.W., Werkhoven, C., Shero, E. *J. Appl. Phys.*, **93**, 4144 (2003).
- Fandiño, J., Ortiz, A., Rodríguez-Fernández, L., Alonso, J.C. *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 3 (2004).
- Fandiño, J., Santana, G., Rodríguez-Fernández, L., Cheang-Wong, J.C., Ortiz, A., Alonso, J.C. *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 2 (2005).
- Fox, M. "Optical properties of solids". Oxford University Press. Nueva York, E. U. A. (2001).
- Golego, N., Studenikin, S.A., Cocivera, M. *Chem. Mater.* **10**, 2000 (1998).
- Groner, M.D., George, S.M. "High k dielectrics grown by atomic layer deposition: capacitor and gate applications" en *Interlayer Dielectrics for Semiconductor Technologies*. Editado por Murarka, S.P., Eizenberg, M., Sinha, A.K. Academic Press, Elsevier, Inc. Gran Bretaña (2003).
- Guittet, M.J., Crocombete, J.P., Gautier-Soyer, M. *Phys. Rev. B*, **63**, 125117 (2001).
- Gumlich, H.-E., Zeinert, A., Mauch, R., "Electroluminescence" en *Luminescence of Solids*. Editado por Vij, D.R. Plenum Press, Nueva York (1998).
- Hao, J., Lou, Z., Renaud, I., Cocivera, M. *Thin Solid Films* **467**, 182-185 (2004).
- Hiratani, M., Torii, K., Shimamoto, Y., Saito, S.-I. *Appl. Surf. Sci.* **216**, 208-214 (2003).
- Hirschmug, C.J. *Surf. Sci.* **500**, 577-604 (2002).
- Hoflund, G.B., Hazos, Z.F. *Phys. Rev. B*, **62**, 16 (2000).
- Hofmann, S. *Rep. Prog. Phys.* **61**, 827-888 (1998).

- Hori, T. “Gate Dielectrics and MOS ULSIs. Principles, Technologies and Applications”. Springer Series in Electronic and Photonics, Vol. 34. Springer-Verlag, Alemania (1997).
- Hsieh, J.C., Fang, Y.K., Chen, C.W., Tsai, N.S., Lin, M.S., Tseng, F.C. *IEEE T. Electron. Dev.* **41**, 458 (1994).
- Hu, Y.-Z., Tay, S.-P. *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 5 (2001).
- Inoguchi, T., Takeda, M., Kakihara, Y., Nakata, Y. and Yoshida, M. In *SID 74 Digest*, pp. 86-87 (1974).
- Inoguchi, T. and Mito, S. En *Topics in Applied Physics*, **17**, Springer, Heidelberg, p. 222 (1997).
- International Technology Roadmap for Semiconductors ITRS, 2001. <http://public.itrs.net/Files/2001ITRS/Home.htm>
- Johnson, G.L. “Lossy Capacitors”, Solid State Tesla Coil. (2001).
- Kavanagh, Y., Alam. M.J., Cameron, D.C. *Thin Solid Films* **447-448**, 85-89 (2004).
- Kim, J. S., Lee, S. G., Park, H. L., Park, J. Y., Han, S. D. *Mat Lett.* **58**, 1354-1357 (2004).
- Kingon, A.I., Maria, J.P., Streiffer, S.K. *Nature (London)*, **406**, 1032 (2000).
- Kirsch, P.D., Kang, C.S., Lozano, J., Lee, J.C., Ekerdt, J.G. *J. Appl. Phys.* **91** 4353 (2002).
- Kitai, A. H. *Thin Solid Films* **445**, 367-376 (2003).
- Kodas, T.T., Hampden-Smith., M. “Aerosol processing of materials”. Wiley-VCH (1999).
- Krasnov, A.N., Bender, J.P., Kim, W.Y. *Thin Solid Films* **467**, 247-252 (2004).
- Kwon, Y.W., Li, Y., Heo, Y.W., Norton, D.P. *Thin Solid Films*, **489**, 99 (2005).
- Langlet, M., Joubert, J.C. “The Pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonically Generated Aerosol”. C.N.R.Rao (comp.) *Chemistry of Advanced Materials*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1993).
- Lee, J.C., Oh, S.-J. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 18 (2004).
- Lohovec, K., *Solid State Electron.*, **11**, 135-137 (1967).

- Lin, Y.-S., Puthenkovilakam, R., Chang, J.P., Bouldin, C., Levin, I., Nguyen, N.V., Ehrstein, J., Sun Y., Pianetta, P., Conard, T., Vandervorst W., Venturo, V., Selbrede, S. J. *Appl. Phys.* **93**, 10 (2003).
- Lukovsky, G., Rayner, G.B., Kang, D., Appel, G., Johnson, R.S., Zhang, J., Sayers, D.E., Ade, H., Whitten, J.L. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1775 (2001).
- Manchanda, L., Green, M.L., Van Dover, R.B., Morris, M.D., Kerber, A., Hu, Y., Han, J.P., Silverman, P.J., Sorsch, T.W., Weber, G., Donnelly, V., Pelhos, K., Klemens, F., Ciampa, N.A., Kornblit, A., Kim, Y.O., Bower, J.E., Barr, D., Ferry, E., Jacobson, D., Eng, J., Busch, B., Schulte, H. *IEEE IEDM Tech. Dig.* 23-26 (2000).
- Maruyama, T., Arai, S., *Appl. Phys. Lett.* **60**, 322 (1992).
- Mathieu, H. J. “Auger Electron Spectroscopy” in *Surface Analysis-The Principal Techniques*. Editado por John Vickerman. John Wiley & Sons, Gran Bretaña (1997).
- Mayer, M. “SIMNRA User’s Guide 5.03”, Max Planck Institut für Plasmaphysik, Garching, Alemania (2006).
- Minami, T., *Solid State Elect.* **47**, 2237-2243 (2003).
- Minami, T. Kobayashi, Y., Miyata, T., Yamazaki, M. *Thin Solid Films* **443**, 91-96 (2003).
- Minkina, V.G. *Inorg. Mater.* **29**, 1400 (1993).
- Moore, G.E. *IEEE IEDM Tech. Dig.* 11-13 (1975).
- Morais, J., da Rosa, E.B., Pezzi, R.P., Miotti, L., Baumvol, I.J.R. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 13 (2001).
- Morant, C., Sanz, J.M., Galán, L. *Phys. Rev. B* **45**, 3 (1992).
- Morant, C., Sanz, J.M., Galán, L., Soriano, L., Rueda, F. *Surf. Sci.* **218**, 331 (1989).
- Muller, D.A., Sorsch, T., Moccio, S., Baumann, F.H., Evans-Lutterodt, K., Timp, G. *Nature* **399**, 758 (1999).
- Müller, G.O., “Thin film electroluminescence”, en *Solid State Luminescence: Theory, materials and devices*. Editado por A. H. Kitai, Chapman & Hall, University Press Cambridge, Gran Bretaña (1993).

- Murarka, S. P. “Dielectric properties” en *Interlayer Dielectrics for Semiconductor Technologies*. Editado por Murarka, S.P., Eizenberg, M., Sinha, A.K. Academic Press, Elsevier, Inc. Gran Bretaña (2003).
- Nasibulin, A.G., Shurygina, L.I., Kauppinen, E.I. *Colloid Journal* **67**, 5 (2005).
- Neaton, J.B., Muller, D.A., Ashcroft, N.W. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1298 (2000).
- Nicollian, E.H., Brews, J.R. “MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology”. John Wiley & Sons, Inc. E.U.A. (1982).
- Nyquist, R.A., Kagel, R.O. “Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm^{-1})”, Vol. 4, The Dow Chemical Company, p. 209-211, Academic Press, Midland, MI (1997).
- Ono, Y.A. *Electroluminescence*. En “Encyclopedia of Applied Physics”, Vol. 5, VCH Publishers, Inc. (1993).
- Ono, Y.A., Kawakamim H., Fuyama, M., Onisawa, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **66**, pp. 5564-5571, (1987).
- Ortiz, A. *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 1 (1982).
- Ortiz, A. Alonso, J.C., Pankov, V. Huanosta, A. Andrade, E. *Thin Solid Films*, **368**, 74 (2000).
- Ortiz, A., Alonso, J.C. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **13**, 7 (2002).
- Ortiz, A., Alonso, J.C., Falcony, C. *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3014 (1993).
- Ortiz, A., Alonso, J.C., Haro-Poniatowski, E. *J. Electron. Mater.* **34**, 1 (2005).
- Packan, P.A., *Science* Vol. **285**, No. 5436, 2079-2081 (1999).
- Patil, P. S. *Mater. Chem. Phys.* **59**, 185-198 (1999).
- Perednis, D., Gauckler, L.J. *J. Electroceramics*, **14**, 103-111 (2005).
- Pérez-Maqueda, L.A., Matijevic, E., *J. Mater. Res.*, **12**, 3286 (1997).
- Pétry, J., Richard, O., Vandervorst, W., Conard, T., Chen, P., Cosnier, V. *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 4 (2003).
- Puthenkovilakam, R., Carter, E.A., Chang, J.P. *Phys. Rev. B* **69**, 155329 (2004).
- Ratner, B.D., Castner, D.G. “Electron Spectroscopy for Chemical Analysis”. En “*Surface Analysis. The principal techniques*”. Editado por J. C. Vickerman. John Wiley & Sons, Inc. Gran Bretaña (1997).

- Renault, O., Gosset, L.G., Rouchon, D., Ermolirff, A. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **20**, 1867 (2002).
- Rhoten, M. C., De Vore, T. C. *Chem. Mater.* **9**, 1757 (1997).
- Ritz, A. *Surf. Coat. Technol.* **174-175**, 651 (2003).
- Smentkowski, V.S., *Prog. Surf. Sci.* **64**, 1-58 (2000).
- Smith, G.C. “Quantitative Surface Analysis for Material Science”. Institute of Metals, Brookfield (1991).
- Son, J.-Y., Mizokawa, T., Quilty, J.W., Takubo, K., Ikeda, K., Kojima, N. *Phys. Rev. B*, **72**, 235105 (2005).
- Sun, Y.-M., Lozano, J., Ho., H., Park, H.J., Veldman, S., White, J.M. *Appl. Surf. Sci.* **161** p.115-122 (2000).
- Swanepoel, R. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
- Sze, S.M., “Physics of Semiconductor Devices”, 2a Ed. John Willey & Sons, Inc. E.U.A. (1981).
- Tang, S., Wallace, R.M., Seabauch, A., King-Smith, D. *Appl. Surf. Sci.* **135**, 137 (1998).
- Tompkins, H.G., McGahan, W.A. “Spectroscopic ellipsometry and reflectometry”. John Wiley & Sons, Inc. EUA (1999).
- Vlasenko, N.A. and Jaremko, A.M. *Opt. Spektosk.*, **8**, 39 (1965).
- Waldrip, K.E., Lewis, J.S., Zhai, Q., Puga-Lambers, M., Davidson, M.R., Holloway, P.H., Sun, S.-S. *J. Appl. Phys.* **89**, 3 (2001).
- Wilk, G.D., Wallace, R.M., Anthony, J.M. *J. Appl. Phys.*, **89**, 10 (2001).
- Williams, J.D., Gardner, M.M., Johnson, M.L., Wilbur, P. “Xenon Sputter Yield Measurements for Ion Thruster Materials” *NASA/CR 212306* (2003).
- Wolborski, M., Bakowski, M., Ortiz, A., Pore, V., Schöner, A., Ritala, M., Leskelä, M., Hallén A. *Microelectron. Reliab.* **46**, 743 (2006).
- Zaininger, K.H., Heiman, F.P. “The C-V Technique as an Analytical Tool” *Solid State Tech.* (1970).

- Zhao, C., Richard, O., Young, E., Bender, H., Roebben, G., Haukka, S., De Gendt, S., Houssa, M., Carter, R., Tsai, W., Van Der Biest, O., Heyns, M. *J. Non-Cryst. Solids*, **303**, 144 (2002 a).
- Zhao, C., Richard, O., Bender, H., Caymax, M., De Gendt, S., Heyns, M., Young, E., Roebben, G., Van der Biest, O., Haukka, S. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 11 (2002 b).