



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

---

---



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

**TESIS**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO  
EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA:  
FÍS. ROBERTO VÁZQUEZ ARREGUÍN

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO

CODIRECTOR DE TESIS:  
DR. MIGUEL ÁNGEL AGUILAR FRUTIS

México, D.F.

Diciembre de 2006.

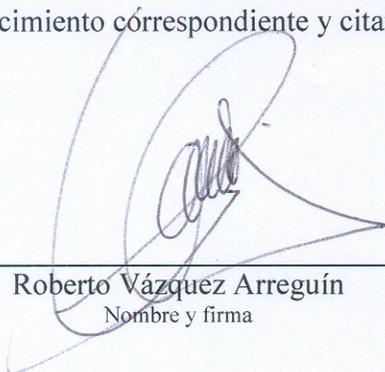


**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de México el día 11 del mes diciembre del año 2006, el que suscribe Roberto Vázquez Arreguín alumno del Programa de Maestría con número de registro B041030, adscrito a CICATA-IPN Unidad Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Manuel García Hipólito y Dr. Miguel Aguilar Frutis y cede los derechos del trabajo intitulado “Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas de HfO<sub>2</sub> depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección [ksouze@prodigy.net.mx](mailto:ksouze@prodigy.net.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
\_\_\_\_\_  
Roberto Vázquez Arreguín  
Nombre y firma



# INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

## ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 11:00 horas del día 11 del mes de diciembre del 2006 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA -IPN para examinar la tesis de grado titulada: **FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA, ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIOXIDO DE HAFNIO DEPOSITADAS POR LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.**

Presentada por el alumno:

Vázquez Arreguín Roberto  
Apellido paterno materno nombre(s)

Con registro: 

B	0	4	1	0	3	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de:  
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISION REVISORA

Director de tesis  
  
DR. MANUEL GARCÍA HIPÓLITO

Co-Director de tesis  
  
DR. MIGUEL ÁNGEL AGUILAR FRUTIS

DR. JOSÉ GUZMAN MENDOZA

DR. ERNESTO MARIN MOARES

DR. JOSÉ ANTONIO CALDERÓN ARENAS

DR. JOSÉ LUIS FERNÁNDEZ MUÑOZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO  
CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
DEL IPN  
  
DR. JOSÉ ANTONIO DIAZ GONGORA

# DEDICATORIA

A DIOS. Por la capacidad y la oportunidad.

A mi Familia. Por su paciencia y apoyo.

# AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes instituciones por su apoyo, por orden alfabético:

CONACYT

MUÑOZ-ÁLVAREZ

PIFI

VÁZQUEZ-ARREGUÍN

También mi agradecimiento para el Dr. Ciro Falcony, Dr. Manuel García, Dr. Miguel Ángel Aguilar. Por su tiempo, conocimientos, enseñanza y paciencia.

A Srita. Ana Leticia Cardona Gómez, por su fina y extraordinaria atención, por su apoyo incondicional que me brindó, durante mis estudios, así como también por sus acertados consejos, su cariño y su muy valiosa y preciada amistad.

Al grupo de trabajo que conforman el Programa de Tecnología Avanzada: Ing. Armando, C.P. Horacio, Ing. Pablo, Srita. Laura Vega y Andrés; por sus finísimas atenciones, ayuda, consejos y asesoría, así como también por su generosa amistad.

Y a todo los que de alguna forma u otra han hecho de mi lo que soy ahora.

# TITULO

## Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas de óxido de hafnio depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico

### INTRODUCCIÓN

El continuo desarrollo tecnológico ha traído consigo la búsqueda de nuevos materiales, que cumplan con propiedades específicas para dispositivos vanguardistas, nuevas técnicas de fabricación, procesos, etc. En el apartado de la industria de la microelectrónica, está la integración en ultra alta escala, ULSI, por sus siglas en inglés, así como las actuales generaciones de dispositivos CMOS, MOSFET, entre otros; los cuales tienden a requerir capas aislantes más delgadas del orden de 30 Å. Por muchos años el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), ha sido utilizado con mucho éxito. Sin embargo para los nuevos dispositivos, antes mencionados, las películas de dióxido de silicio, de espesores de  $\sim 30$  Å, se encontrado que presentan tunelaje a través de la barrera de potencial. Por lo anterior, se ha estado investigando otro tipo de materiales para poder sustituir al  $\text{SiO}_2$ <sup>1</sup>. Las características que se buscan en estos materiales son:

*Alta constante dieléctrica y barrera.* Es claramente esencial que tengan una constante dieléctrica mayor a la del  $\text{SiO}_2$ , y una barrera alta para evitar el tunelamiento electrónico, esto debido a que la corriente de fuga se incrementa exponencialmente con la disminución en la altura de la barrera.

*Estabilidad termodinámica con el Si.* Para todos los dieléctricos, la interfaz con el Si es un punto esencial y determinante en las demás propiedades eléctricas. Debido a que si la interfaz es inestable tiende a reaccionar con el Si.

*Calidad en la interfaz.* Un objetivo fundamental para cualquier posible dieléctrico sustituto es una alta calidad en la interfase con el Si, lo más cercana a la del SiO<sub>2</sub>.

*Estructura cristalina.* Muchos de los dieléctricos avanzados que se han estudiado hasta hoy son policristalinos o monocristalinos, pero lo deseable es que sean amorfos y que permanezcan de esta forma a través de todos los procesos y tratamientos.

*Compuertas compatibles.* Esta es una característica importante para que el dieléctrico pueda ser usado en estructuras CMOS, (Complementary Metal Oxide Semiconductor), por sus siglas en inglés. Es decir que debe ser compatible con el Si tanto como con el metal.

*Proceso de fabricación compatible.* Un factor crucial que determina la calidad y las propiedades finales de la película es el método de depósito del dieléctrico, el cual debe ser compatible con los procesos actuales y futuros de fabricación de CMOS.

*Confiabilidad.* Para satisfacer los requisitos de confiabilidad el material tiene que ser sometido a un estricto procedimiento de caracterización.

Uno de los materiales que cumple con estos requisitos es el óxido de hafnio, por lo que es un buen candidato de estudio. El hafnio presenta, significativamente, mejores propiedades sobre la filtración que el SiO<sub>2</sub> en películas ultra delgadas, y es térmicamente estable en contacto directo con el Si.

En años recientes, se han efectuado muchas investigaciones sobre el (HfO<sub>2</sub>) y compuestos relacionados debido a sus excelentes propiedades físico-químicas; como su alta temperatura de fusión y su estabilidad química.

El HfO<sub>2</sub> es un material con alto índice de refracción con una brecha de energía prohibida (Gap) de 5.68 eV<sup>2</sup>. Su transparencia se extiende sobre un amplio rango espectral, desde el ultravioleta al infrarrojo medio<sup>3</sup>. En consecuencia, este material es ampliamente usado como película en aplicaciones ópticas<sup>4,5</sup>. Además el HfO<sub>2</sub> puede usarse como capa protectora debido a su estabilidad térmica y dureza<sup>6,7</sup>. También se le emplea como sensor de gases<sup>8</sup>. En microelectrónica el HfO<sub>2</sub> ha recibido considerable atención como un material alternativo al óxido de silicio por su uso como aislante de alta constante dieléctrica en dispositivos MOS de la siguiente generación<sup>9,10</sup>.

En el depósito de películas de óxido de hafnio se han empleado muchas y variadas técnicas, entre ellas destacan: Depósito de capas atómicas, ALE (Atomic Layer Deposition)<sup>11, 12</sup>, Evaporación mediante un haz electrónico<sup>13, 14</sup>, Evaporación mediante un haz de electrones asistida por un haz de iones<sup>15, 16</sup>, Depósito químico en fase de vapor, CVD (chemical vapor deposition)<sup>17</sup>, Sol-Gel<sup>18</sup>, etc. Sin embargo, la técnica de rocío pirolítico ultrasónico ha demostrado ser un proceso eficiente, de bajo costo y versátil para sintetizar películas de óxidos metálicos<sup>19</sup>. Ésta es una técnica relativamente simple en su uso y probablemente la más económica para el depósito de películas sobre áreas grandes, ya que no utiliza unidades de vacío en su funcionamiento las cuales generalmente encarecen los procesos de depósito<sup>20</sup>. La técnica de *rocío pirolítico* que se empleará para el depósito de los materiales propuestos en esta Tesis presenta ventajas notables, sobre otras técnicas, tales como facilidad de operación; versatilidad para el depósito de una gran variedad de materiales: metales, óxidos, sulfuros, seleniuros, etc.; posibilidad de depósito sobre áreas grandes y escalable a niveles industriales; y sobre todo a costos relativamente bajos.

En la actualidad los dispositivos que hacen uso de las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales (principalmente en la microelectrónica), encuentran numerosas y variadas aplicaciones en casi todos los órdenes de la vida cotidiana, tales como en sistemas de comunicación (radios, televisores, sistemas telefónicos, computadoras de todos tipos, etc.); sistemas electrónicos de muy diversa índole con aplicación en sistemas de transporte, aparatos usados en la ciencia médica, etc, etc. Por tanto, toda investigación que se haga con relación al mejoramiento de estos dispositivos (dieléctricos), con tanta influencia en nuestras vidas cotidianas, está plenamente justificado.

El objetivo de esta investigación es, en primer lugar, la obtención de películas de óxido de hafnio mediante depósitos efectuados con la técnica de rocío pirolítico; que posean buenas características de adherencia (al sustrato) uniformidad en su espesor, homogeneidad en sus propiedades generales y con propiedades dieléctricas luminiscentes de buena calidad. En segundo lugar, el objetivo es también la realización de un estudio comprensivo de estos materiales que mediante una caracterización general permita entender los fenómenos físicos y físico-químicos presentes en la síntesis de los materiales así como las propiedades de aislante eléctrico observadas en los mismos. La

caracterización se enfocará hacia el conocimiento de las propiedades **estructurales** (mediante difracción con rayos-X, XRD); de **composición elemental** (vía espectroscopia de dispersión de energía, EDS); de **morfología superficial** (por medio del microscopio electrónico de barrido, SEM y el microscopio de fuerza atómica, AFM), **ópticas** (mediante Elipsometría de longitud de onda fija, obtención del índice de refracción ) y **eléctricas** (mediante mediciones de I vs V y C vs V) . La caracterización considera también, el estudio del papel que desempeñan algunos parámetros de depósito, sobre las propiedades del material preparado, tales como la temperatura de sustrato durante el crecimiento del material; gastos de los flujos de la solución de rocío y gas portador, adición de un vapor de agua y de TSA, Trimetil Silil Azida. Finalmente, la investigación y el estudio que se presentan tienen como **objetivo general el de mostrar que las películas de óxido de hafnio presentan propiedades de aislante eléctrico potencialmente aplicables en dispositivos electrónicos**. Esto contribuirá al descubrimiento de nuevos materiales con propiedades mejoradas y a generar nuevos conocimientos sobre la naturaleza de los mismos.

#### **Metodología metas específicas en el desarrollo de esta Tesis:**

1. Sintetizar películas delgadas de óxido de hafnio utilizando la técnica de depósito de Rocío Piroclítico, utilizando como precursor al Hf(acac) y N,N-DMF como solvente.
2. Los depósitos se llevarán a cabo considerando 0.035 mol del precursor en el solvente mencionados en el punto 1. La temperatura de variará desde 400 y hasta 550 °C, en pasos de 50 °C. Se incorporará un flujo de vapor de agua adicional y TSA se estudiarán sus consecuencias en las propiedades finales del material bajo estudio.
3. Se hará una caracterización previa de tipo óptico (índice de refracción e infrarrojo) y estructural (microscopia de fuerza atómica) para determinar las condiciones experimentales óptimas del depósito que den lugar a películas de buena calidad.
4. Con las condiciones experimentales óptimas se realizarán depósitos para incorporarlas a ellas en estructuras de tipo MOS (Metal-Oxido-Semiconductor) y llevar a cabo la caracterización eléctrica (mediciones de corriente y capacitancia contra voltaje).

5. Complementar la caracterización estructural (composición química por espectroscopia de dispersión de rayos-X, EDS, difracción de rayos-X, Microscopia de Barrido) en aquellas películas de mejor calidad.

## Referencias

1. Seok-Woo Nam et al, Journal of Non-Crystalline Solids 303 (2002) 139.
2. M. Balog, M. Schieber, M. Michman and S. Patai, Thin Solid Films **41** 247 (1977).
3. M. Villanueva-Ibañez, C. Le Luyer, O. Marty, J. Mugnier, Optical Materials **24** 51 (2003).
4. Takanori Mori, Makoto Fujiwara, Rafael R. Manory, Ippei Shimizu, Takeo Tanaka, Shoji Miyake, Surface and Coating Technology **169 – 170** 528 (2003).
5. M. Alvisi, S. Scaglione, S. Martelli, A. Rizzo, L. Vasanelli, Thin Solid Films **354** 19 (1999).
6. H. Ibégazéne, S. Alperine, C. Diot, J. Mater. Sci. **30**, 938 (1995).
7. J. Wang, H.P. Li, R. Stevens, J. Mater. Sci. **27**, 5397 (1992).
8. S. Capone, G. Leo, R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli, M. Alvisi, L. Mirengi, A. Rizzo, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 3564 (1998).
9. S.J. Wang, P.C. Lim, A.C.H. Huan, C. L. Liu, J. W. Chai, S. Y. Chow, J. S. Pan, Q. Li, and K. Ong, Applied Physics Letters **82** 2047 (2003).
10. M. J. Biercuk, D. J. Monsma, M. Marcus, J. S. Becker, and R. G. Gordon, Applied Physics Letters **83** 2405 (2003).
11. M. Y. Ho, H. Gong, G. D. Wilk, B. W. Busch, M. L. Green, P. M. Voyles, D. A. Muller, M. Bude, W. H. Lin, a. See, M. E. Loomans, S. K. Lahiri and Petri I. Räisänen, Journal of Applied Physics **93** 1477 (2003).
12. Robert Chow, Steve Falabella, Gary E. Loomis, Frank Rainer, Christopher J. Stolz and Mark R. Kozlowski, Applied Optics, **32** 5567 (1993).
13. Patric S. Lysaght, Brendan Foran, Gennadi Bersuker, Peijun J. Chen, Robert W. Murto and Howard R. Huff, Applied Physics Letters **82** 1266 (2003).

14. M. F. Al-Kuhaili, S. M. A. Durrani and E. E. Khawaja, *Journal of Physics D: Applied Physics* **37** 1254 (2004).
15. J. P. Lehan, Y. Mao, B. G. Bovard and H. A. Macleod, *Thin Solid Films*, **203** 227 (1991).
16. M. Gilo and N. Croitoru, *Thin Solid Films*, **350** 203 (1999).
17. P. Baumeister and O. Arnon, *Applied Optics*, **16** 439 (1977).
18. M. Villanueva-Ibañez, C. Le Luyer, C. Dujardin and J. Mugnier, *Materials Science and Engineering B* **105** 12 (2003).
19. M. Langlet, J. C. Joubert, in : C.N.R. Rao (Ed.) *Chemistry of Advanced Materials*, Blackwell Science, Oxford, England, p. 55 (1993).
20. T.T. Koda, M.J. Hampden-Smith, *Aerosol processing of Materials*, Wiley-VCH, New York, 1999, p. 537.

# ÍNDICE

Resumen	i
Abstract	ii
Introducción	1
Capítulo I	
Técnica de rocío pirolítico	7
Capítulo II	
Características de los materiales aislantes y técnicas empleadas en la síntesis de películas de HfO <sub>2</sub>	14
Capítulo III:	
Aspectos teóricos de las técnicas de caracterización	18
3.1 <i>Caracterización Óptica</i>	
Elipsometría	18
Espectroscopia IR	20
3.2 <i>Caracterización Estructural</i>	
Microscopia de fuerza atómica	21
Microscopia electrónica de barrido	24
EDS, Espectroscopia de rayos X dispersados.	25
Difracción de rayos X.	27
3.3 <i>Caracterización Eléctrica</i>	
Estructuras MOS	29
Mediciones de corriente contra voltaje	30
Mediciones de capacitancia contra voltaje.	34
Capítulo IV: Procedimiento experimental	40
Capítulo V: Resultados, análisis y discusión	49
Depósitos hechos con asistencia de vapor de agua DI	49
Depósitos hechos con la adición Trimetil Silil Azida	63
Depósitos hechos sin asistencia de vapor de agua	75

Discusión	89
Conclusiones	97

## Resumen

En este trabajo se depositan películas delgadas de  $\text{HfO}_2$  sobre obleas de silicio cristalino, con la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, usando como material fuente el acetilacetato de hafnio  $\text{Hf}(\text{acac})$ , sin tratamientos térmicos posteriores. Los depósitos se hicieron variando la temperatura desde  $400\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $550\text{ }^\circ\text{C}$  en pasos de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , y en tres condiciones distintas, la primera serie se hizo con el  $\text{Hf}(\text{acac})$ , la segunda se le adicionó Trimetil Silil Azida al  $\text{Hf}(\text{acac})$  y en la tercera se le agregó vapor de agua deionizada al  $\text{Hf}(\text{acac})$ .

La caracterización de las películas se hizo cubriendo tres aspectos: óptico, estructural y eléctrico.

### **Óptica**

1. Elipsometría
2. Espectroscopia infrarroja

### **Estructural**

1. Microscopia de fuerza atómica, (MFA)
2. Microscopia electrónica de barrido, (MEB)
3. Espectroscopia de dispersión de rayos-X
4. Difracción de rayos-X

### **Eléctrica**

1. Mediciones de corriente contra voltaje
2. Mediciones de capacitancia contra voltaje

Se encontró que estas películas tienen propiedades cercanas, e incluso mejores, que las hechas con otras técnicas más sofisticadas como ALD, CVD, Sputtering entre otras. Las películas con las mejores características ópticas, eléctricas y estructurales son las que se hicieron con vapor de agua deionizada. Las películas a las que se les agregó Trimetil Silil Azida, tienen constante dieléctrica cercana a 14 y rugosidad RMS de  $9\text{ \AA}$ . De las películas hechas con la condición anterior, las que se depositaron a la temperatura de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  tienen las mejores características.

En cuanto a las que se hicieron con la asistencia de vapor de agua deionizada son las que presentan las mejores propiedades, respecto de las otras dos condiciones con las que se depositaron estas películas.

# ABSTRACT

In this work thin films of HfO<sub>2</sub> are deposited on crystalline silicon capsules, with the technique of ultrasonic pirolítico dew, using like material source the acetilacetato of hafnium Hf(Acac), without later heat treatments. The deposits were done varying the temperature from 400 °C to 550 °C in 50 passages of °C, and in three different conditions, the first series took control of the Hf(Acac), second Trimetil Silil Azida to the Hf(Acac) was added to him and in third steam of water was added to him deionizada to the Hf(Acac). The characterization of the films was done covering three aspects: optician, structural and electrical.

## Optics

1. Ellipsometry
2. Infrared spectroscopy

## Structural

1. Microscopy of atomic force, (MFA)
2. Electronic microscopy of sweeping, (MEB)
3. Spectroscopy of ray-x dispersion
4. Ray-x diffraction

## Electrical

1. Measurements of current against voltage
2. Measurements of capacitance against voltage

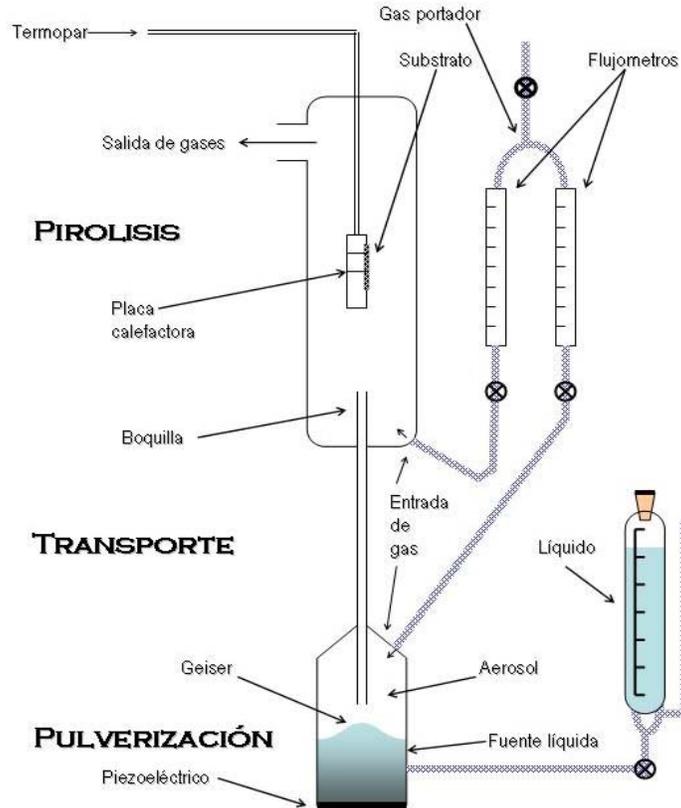
One was that these films have near properties, and even better, than the done ones with other more sophisticated techniques like ALD, CVD, Sputtering among others. The films with the best optical, electrical and structural characteristics are those that took control of deionizada water steam. The films to which Trimetil Silil Azida was added to them, have dielectric constant near 14 and rugosidad RMS of 9 Å. Of the films done with the previous condition, those that were deposited to the 450 temperature of °C has the best characteristics. As far as that they took control of deionizada the water steam attendance they are those that they present/display the best properties, respect to the other two conditions with which these films were deposited.

## Capítulo I: Técnica de rocío pirolítico

La técnica química de rocío pirolítico ha sido, durante tres décadas, una de las técnicas más usadas para depositar una amplia variedad de materiales en forma de película delgada. El principal requisito para obtener películas de buena calidad es la optimización de las condiciones del depósito como son la temperatura del sustrato, flujo del rocío, concentración de la solución, etc<sup>1</sup>.

La técnica de rocío pirolítico fue patentada en 1971 con el nombre de proceso pirolítico. Esta técnica fue desarrollada en CENG (Grenoble Nuclear Research Centre). La originalidad y ventajas de esta técnica han hecho que sea empleada en muchos laboratorios para obtener una amplia variedad de materiales en forma de película y polvos ultra finos<sup>2,4</sup>. Los procesos pirolíticos están basados en el transporte y subsecuente pirolisis del aerosol generado por un atomizador ultrasónico o neumático, usualmente, entre otras técnicas de atomización.

El sistema para rocío pirolítico es poco sofisticado y relativamente barato, comparado con otros sistemas para crecer películas delgadas. Consiste básicamente en dos zonas independientes unidas por un tubo de transporte: la cámara de atomización y el reactor de pirolisis. El rocío generado en la primera zona es llevado por un gas de arrastre a través del tubo de transporte a la segunda zona, que es donde se lleva a cabo el proceso pirolítico sobre un sustrato caliente, ver figura 1.1. Las propiedades del material que se genera como son la composición, adherencia y morfología dependen de las condiciones experimentales del depósito<sup>4</sup>.



**Figura 1.1. Sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico típico.**

Las partes que componen al sistema son:

- ⊕ *Atomizador ultrasónico.* Consiste en un envase que contiene la solución que se va a pulverizar, este envase se fija sobre un transductor ultrasónico que se excita con un generador de alta frecuencia.
- ⊕ *Boquilla de salida del aerosol.* Es un tubo de vidrio con diámetro suficiente para que el aerosol no se condense, lleva directamente el aerosol a la zona de pirolisis.
- ⊕ *Baño de estaño.* Es donde se coloca el sustrato y se encarga de proporcionar la temperatura al sustrato.
- ⊕ *Extractor.* Se encarga de sacar de la cámara a los gases, por dos razones, la primera es porque la mayoría de gases que se utilizan son tóxicos y se deben estar evacuando de la cámara constantemente; la segunda es para que la película sólo se forme por los gases que provienen de la boquilla.

En el caso particular del atomizador ultrasónico, el principio en el que se basa esta técnica es sencillo. Cuando un haz de alta frecuencia (100 kHz – 10 MHz), es dirigido hacia una interfase gas-líquido, se forma un geiser en la superficie, debido a los efectos de cavitación. La altura del geiser es proporcional a la intensidad acústica. La cantidad de aerosol producido esta en función de la intensidad acústica y de las propiedades físicas del líquido (presión de vapor, viscosidad y tensión superficial).

Uno de los principios fundamentales de la atomización ultrasónica es la existencia de una correlación entre la longitud de onda capilar  $\lambda_c$  de la superficie del líquido y el diámetro promedio de las gotas atomizadas  $D$ .

$$D = \alpha \lambda_c$$

Donde  $\alpha$  es una constante. Usando la ecuación de Kelvin<sup>5</sup>, la longitud de onda capilar se puede escribir:

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

$\sigma$  es la tensión superficial del líquido,  $\rho$  es la densidad y  $f$  es la frecuencia de excitación ultrasónica. La determinación experimental de la constante  $\alpha$  es tal que el diámetro de las gotas se puede escribir como<sup>6</sup>:

$$D = 0.34 \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \approx \left( \frac{\pi\sigma}{4\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

Para el agua, el diámetro más probable de las gotas atomizadas varía de 2 a 30 micras cuando la frecuencia varía de 3 MHz a 70 kHz. Para frecuencias de operación, generalmente del orden de 800 kHz, el diámetro es de alrededor de 4 micras.

La relación 1 muestra claramente que la dimensión promedio de las gotas atomizadas no depende solamente de la frecuencia de excitación, sino también de las características del líquido (viscosidad, tensión superficial).

En cuanto a la cantidad de aerosol producido, se puede mostrar que con la frecuencia de excitación y el flujo de gas constante, la cantidad de aerosol producido se incrementará en función de la proporción:

$$r = p_s / \sigma \eta$$

Dónde  $p_s$  representa la presión de saturación del vapor,  $\sigma$  es la tensión superficial, y  $\eta$  es la viscosidad dinámica. Por lo que en teoría es posible predecir la cinética de atomización del líquido si se conocen sus propiedades físicas.

La figura 1.2 muestra de forma esquemática cuatro de los procesos de depósito en función de la temperatura del sustrato, se proponen para explicar el depósito por rocío pirolítico.

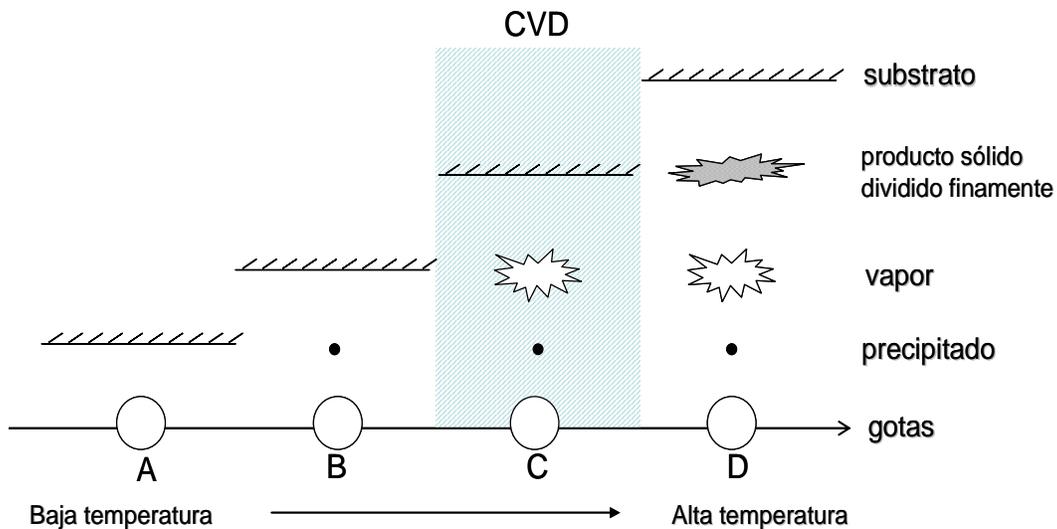


Figura 1.2. Esquema de cuatro tipos de depósito por procesos pirosol.

En el esquema **A**, el sustrato está a temperatura baja. En cuanto las gotas hacen contacto con el sustrato, el solvente en el que se encuentran disueltos los compuestos se evapora lentamente sobre el sustrato dejando al compuesto finamente dividido.

En el esquema **B**, con una temperatura más alta, el solvente se evapora antes de alcanzar el sustrato y el precipitado que se forma impacta sobre la superficie del sustrato en forma sólida.

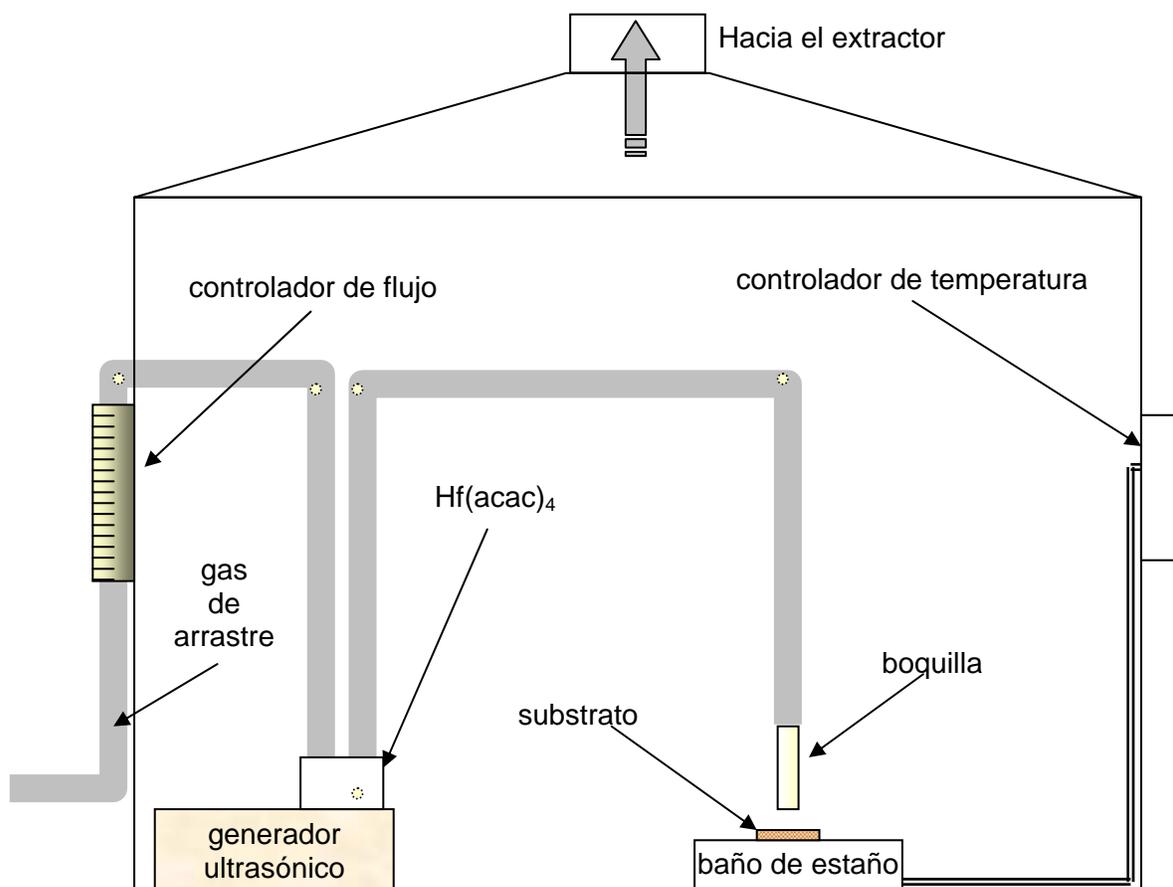
Esquema **C**, con una temperatura lo suficientemente alta y la fuente del compuesto lo adecuadamente volátil, la evaporación del solvente y la sublimación del precipitado se suceden. El vapor obtenido se difumina hacia el sustrato donde reacciona químicamente en fase heterogénea gas-sólido que produce un compuesto: éste es un caso típico de CVD (Chemical Vapor Deposition).

Esquema **D**, con temperatura excesiva, la reacción química ocurre antes de que el vapor alcance la superficie del sustrato. El producto de esta reacción se deposita sobre el sustrato en forma de polvo fino.

Aunque es posible obtener películas en cada uno de los cuatro casos, descritos anteriormente, la adherencia es muy mala en los casos A, B y D. La adherencia podría mejorarse, probablemente, mediante tratamientos térmicos adecuados aunque el material resultante, en general, tendrá propiedades ópticas pobres. Por otro lado, el material obtenido en la reacción C, tiene excelente adherencia y muy alta calidad óptica sin la necesidad de tratamientos térmicos posteriores. Desde el punto de vista práctico, será siempre deseable mantenerse bajo las condiciones del esquema C. Por tanto, al proceso de rocío pirolítico se le clasifica entre las técnicas de CVD.

Las razones de la importancia de la técnica CVD son su versatilidad para depositar una gran variedad de elementos y compuestos a temperaturas relativamente bajas, en la forma capas tanto amorfas como cristalinas, contando con un alto grado de perfección y pureza. Otra de las ventajas de la técnica CVD sobre otros métodos de formación de películas es su facilidad relativa para depositar materiales con una amplia variación de composición<sup>7,8</sup>.

El tipo de sistema utilizado en este trabajo se muestra a continuación en la figura 1.3.



**Figura 1.3. Esquema del sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico.**

## Referencias

1. Pramod S. Patil, *Mat. Chem. & Phys.* 59 (1999) 185-198.
2. J.C. Viguie & J. Spitz, *J. Electrochem Soc*, 122 585 (1975).
3. G. Blandenet et al, *Thin Solid Films* 77, 81 (1981).
4. M. Langlet & J.C. Joubert, The pyrosol process of an ultrasonically generated aerosol, *International of Union of Pure & Applied Chemistry*, (1993).
5. J.W.S. Rayleigh. *The theory of sound*, 2 Dover Publications, NY, (1945) 344.
6. R. J. Lang, *J. Acoust Soc Am* 34, 6 (1962).
7. Manuel García Hipólito, Tesis doctoral, 2003.
8. W. Kern & Vladimir S. Ban, *Chemical Methods of film Deposition in thin film Process*, J. L. Vossen & W. Kern Academic Press, 1978.

## Capítulo II

### Características de los materiales aislantes y técnicas empleadas en la síntesis de películas de $\text{HfO}_2$

Los dispositivos electrónicos, hechos con Silicio, más importantes son el CMOS, por sus siglas en inglés Complementary Metal Oxide Semiconductor; y el FET, por sus siglas en inglés Field Effect Transistor. Esto se debe a su bajo consumo de energía y a la constante búsqueda por mejorarlos durante cuarenta años de acuerdo a la ley de escalamiento de Moore. Esta ley dice que el número de dispositivos en un circuito integrado se incrementa exponencialmente, de modo que la cantidad de dispositivos se duplica en un periodo de 2-3 años. Así como el tamaño en un transistor decrece exponencialmente cada año.

El espesor en las películas de  $\text{SiO}_2$  usadas actualmente como capas dieléctricas son tan delgadas (abajo de 14 Å) la cual tiene corriente de fuga del orden de más de  $1 \text{ Acm}^{-2}$  a 1 V, lo que provoca que los electrones pasen a través de la capa de  $\text{SiO}_2$ , lo cual significa que la disipación de energía se incrementa hasta valores inaceptables<sup>1-5</sup>. Además de que hace más difícil el hacer y caracterizar estas películas delgadas. Finalmente esto demerita la confiabilidad de estas películas delgadas respecto a su rompimiento eléctrico. Estas razones hacen que se busque el sustituir a las películas delgadas de  $\text{SiO}_2$  como capas dieléctricas.

La corriente de tunelamiento decrece exponencialmente con el aumento de la distancia. Considerando un capacitor de placas paralelas, su capacitancia esta dada por:

$$C = \frac{\epsilon_0 K A}{t}$$

Donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del medio,  $K$  es la constante dieléctrica,  $A$  es el área del capacitor y  $t$  es el espesor de la película. La solución al problema del tunelamiento es reemplazar al  $\text{SiO}_2$  con una película delgada de un material con alta constante dieléctrica. Esto permite tener la misma capacitancia y disminuir la corriente de tunelamiento. A estos materiales se les llama óxidos de alta constante u óxidos equivalentes<sup>6</sup>.

Se puede reescribir esta ecuación de  $C$  en términos de  $t_{eq}$ , es decir en términos del espesor del óxido equivalente; y  $K_{ox}$ , cuyo valor es de 3.9 para el  $SiO_2$ , del capacitor. El término  $t_{eq}$  representa el espesor teórico del  $SiO_2$  que se requiere para lograr la misma densidad de capacitancia. Por ejemplo, si se tiene un capacitor cuyo dieléctrico es  $SiO_2$ ,  $t_{eq} = 3.9 \epsilon_0(A/C)$ , y densidad de capacitancia de  $C/A = 34.5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$  corresponde a  $t_{eq} = 10 \text{ \AA}$  que puede obtenerse de la siguiente expresión

$$t_{alta-\kappa} = \frac{K_{alta-\kappa}}{K_{ox}} t_{eq}$$

Un dieléctrico con una constante de 16 requeriría un espesor de  $\sim 40 \text{ \AA}$  para obtener  $t_{eq}=10\text{\AA}$ .

Las características que se buscan en los materiales dieléctricos candidatos son<sup>7</sup>:

- ⊕ *Alta constante dieléctrica y barrera.* Es claramente esencial que tengan una constante dieléctrica mayor a la del  $SiO_2$ , y una barrera alta para evitar el tunelamiento, esto debido a que la corriente de fuga se incrementa exponencialmente con la disminución en la altura de la barrera.
- ⊕ *Estabilidad termodinámica con el Si.* Para todos los dieléctricos, la interfase con el Si es un punto esencial y determinante en las demás propiedades eléctricas. Debido a que si la interfase es inestable tiende a reaccionar con el Si.
- ⊕ *Calidad en la interfase.* Un objetivo fundamental para cualquier posible dieléctrico sustituto es una alta calidad en la interfase con el Si, lo más cercana a la del  $SiO_2$ .
- ⊕ *Morfología en la película.* Muchos de los dieléctricos avanzados que se han estudiado hasta hoy son policristalinos o monocristalinos, pero lo deseable es que sean amorfos y que permanezcan de esta forma a través de todos los procesos y tratamientos.
- ⊕ *Compuertas compatibles.* Esta es una característica importante para que el dieléctrico pueda ser usado en estructuras CMOS, (complementary metal oxide semiconductor), por sus siglas en inglés. Es decir que debe ser compatible con el Si tanto como con el metal.
- ⊕ *Proceso de fabricación compatible.* Un factor crucial que determina la calidad y las propiedades finales de la película es el método de depósito del dieléctrico, el

cual debe ser compatible con los procesos actuales y futuros de fabricación de CMOS.

- ⊕ *Confiabilidad*. Para satisfacer los requisitos de confiabilidad el material tiene que ser sometido a un estricto procedimiento de caracterización.

El HfO<sub>2</sub> tiene propiedades muy interesantes, por ejemplo, temperatura alta de fusión, estabilidad química, índice de refracción alto, buena transparencia en el rango de visible y ultravioleta, dureza, y buenas propiedades dieléctricas. Todo esto hace que el HfO<sub>2</sub> en película delgada se aplique a cubiertas protectoras<sup>8</sup>, cubiertas ópticas<sup>9</sup>, sensores de gas<sup>10</sup> y como dieléctrico es candidato para reemplazar a las películas delgadas de SiO<sub>2</sub><sup>7</sup>.

Las propiedades del HfO<sub>2</sub> varían dependiendo del método con el que se deposita. A continuación se mostrarán los valores más sobresalientes obtenidos para el HfO<sub>2</sub>. De los métodos por los que ha sido obtenido el HfO<sub>2</sub> se mencionan los siguientes:

- ⊕ ALD Atomic Layer deposition<sup>11</sup>. Utilizando una nueva combinación precursora, HfI<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, encontraron que la temperatura de crecimiento y el espesor de la película afectan la pureza de la fase policristalina monoclinica del HfO<sub>2</sub>.
- ⊕ Sol-Gel. Como fuente de Hf utilizaron HfCl<sub>4</sub>, disuelto en etanol de alta pureza (99.7 %) con una pequeña cantidad de HCl de 0.1 M. Con la cual consiguieron un índice de refracción de 1.97, densidad de corriente de fuga de  $5.8 \times 10^{-6}$  Ampcm<sup>-2</sup> a 1 MVcm<sup>-2</sup> y un campo de rompimiento de 5 MVcm<sup>-1</sup><sup>12</sup>.
- ⊕ Photo-CVD. Usan como precursores Hf(OBu)<sub>4</sub> y Ti(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>4</sub>, y una lámpara de 222 nm a 400 °C, se hicieron películas de 45-70 nm con índices de refracción de 1.850 a 2.424<sup>13</sup>.
- ⊕ MOCVD. Con un precursor libre de oxígeno, Hf[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> y gas de O<sub>2</sub>. Resultando una constante dieléctrica de 16.4, sin carbón ni nitrógeno, y una rugosidad observada de 0.09 nm<sup>14</sup>.
- ⊕ LSMCD. El sustrato esta girando a 10 rpm durante el depósito y después le dan un tratamiento térmico rápido. Los resultados reportados son densidades de capacitancia de alrededor de 3.7 μF/cm<sup>2</sup> y su correspondiente equivalente en espesor de óxido es de 1.0 nm<sup>15</sup>.

- ⊕ IBAD Ion beam assisted deposition. Generando vapor de hafnio a partir de un blanco metálico de Hf y simultáneamente con iones de oxígeno acelerados a energías de 1-20 KeV depositan el HfO<sub>2</sub>, reportan la obtención de fases tetragonales, cúbicas y la mezcla de ambas en fase monoclinica<sup>16</sup>.
- ⊕ Radio frequency sputtering. Utilizando un blanco de 7.5 cm. de diámetro de HfO<sub>2</sub> y dos variantes una con Ar y la otra con una mezcla de O<sub>2</sub>/Ar, en ésta última se varía el flujo. Logran una constante dieléctrica cercana a 15<sup>17</sup>, con estructura básicamente amorfa.

- <sup>1</sup>. Wallace R M & Wilk G D 2003 Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 28 231
- <sup>2</sup>. Robertson J 2004 Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28 265
- <sup>3</sup>. Huff H & Gilmer D (ed) 2004 *Hig K gate Dielectrics* (Berlin: Springer)
- <sup>4</sup>. Houssa M (ed) 2003 *High Dielectric Constant Materials: VLSI MOSFET Applications* (London: IOP)
- <sup>5</sup>. Demkov A A & Navrotsky A (ed) 2005 *Materials Fundamentals of Gate Oxides* (Dordrecht: Springer)
- <sup>6</sup>. Robertson J, Rep. Prog. Phys. 69 (2006) 327-396
- <sup>7</sup>. Wilk, Wallace & Anthony, J. Appl. Phys. Vol. 89, No. 10, 2001
- <sup>8</sup>. J. Wang et al, J. Mater. Sci. 27 (19 92) 5397
- <sup>9</sup>. M. Gilo, et al, Thin Solid Films 350 (1999) 203
- <sup>10</sup>. S. Capone, G. Leo, et al, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 3564
- <sup>11</sup>. J. Sundqvist, et al. Thin Solid Films 427(2003) 147-151.
- <sup>12</sup>. J. J. Yu et al, Applied Surface Science 208-209 (2003) 676.
- <sup>13</sup>. Q. Fang et al, Thin Solid Films 428 (2003) 263.
- <sup>14</sup>. Kenji Takahashi et al, Applied Surface Science 216 (2003) 296.
- <sup>15</sup>. D.-O. Lee et al, Solid-State Electronics 46 (2002) 1671.
- <sup>16</sup>. Shoji Miyake et al. Surface & coatings technology 146-147 (2001) 237-242
- <sup>17</sup>. L. Pereira et al. Materials Science & Engineering B 109 (2004) 89-93

## CAPÍTULO III:

### ASPECTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.1 Caracterización Óptica

##### a) Elipsometría

La elipsometría es una técnica óptica, no destructiva, que permite obtener las propiedades ópticas de los materiales. En el caso particular de tener una película delgada sobre una superficie sólida, cuyas propiedades sean conocidas, es posible determinar el espesor y el índice de refracción de la película delgada. Esta técnica es muy estandarizada para películas transparentes como: dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), etc.

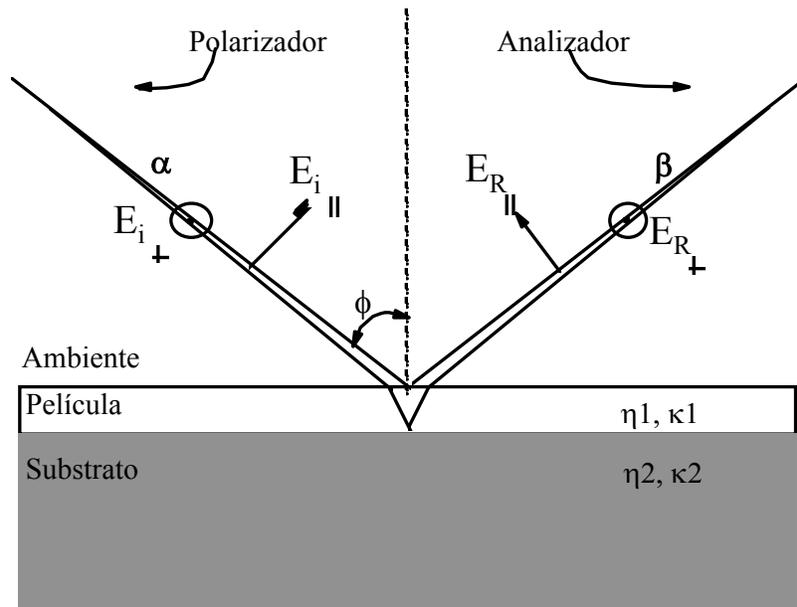


Figura 3.1.1 Representación esquemática de un elipsómetro.

La técnica consiste en mandar un haz de luz elípticamente polarizado a un ángulo de incidencia fijo, comúnmente de  $70^\circ$ . Parte de la luz se refleja en la superficie de la película

y parte se transmite hacia el sustrato y se refleja en la interfaz película-sustrato. Estas reflexiones provocan cambios en el estado de polarización del haz. Los cambios que se producen en el haz están relacionados con las constantes ópticas del sustrato y de la película y con el espesor de ésta.

Existen varias formas de medir el cambio en el estado de polarización de la luz, una de ellas es por medio de un elipsómetro de nulos. Otra de ellas es por medio de los parámetros de Stokes.

Es común describir la radiación parcialmente polarizada o incoherente en términos de la intensidad total ( $I$ ), ángulo de polarización ( $p$ ), y la forma de los parámetros de la polarización elíptica. Alternativamente y matemáticamente conveniente es la descripción dada por los parámetros de Stokes, introducidos por George Gabriel Stokes en 1852. Los parámetros de Stokes relacionan la intensidad y los parámetros de la polarización elíptica se muestran a continuación junto con una figura.

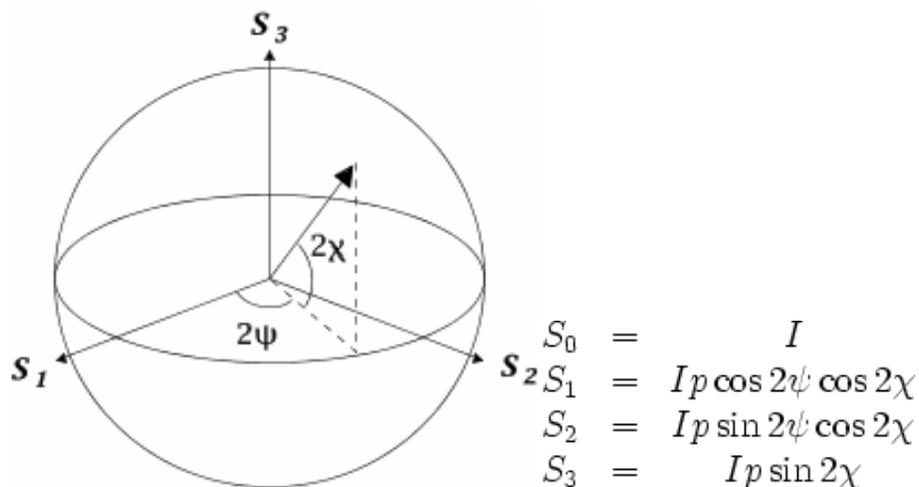


Figura 3.1.2

Donde  $I p$ ,  $2\psi$  y  $2\chi$  son coordenadas esféricas correspondientes al estado de polarización en el espacio de tres dimensiones y son los denominados parámetros de Stokes.

El índice de refracción usualmente se relaciona con la densidad de las películas. Este hecho ha sido encontrado para el dióxido de silicio crecido térmicamente. De éste modo el índice de refracción de las películas delgadas puede estar relacionado con la composición, densidad y porosidad de las películas<sup>1,2,3</sup>.

## b) Espectroscopia IR

La espectroscopia infrarroja es una técnica de análisis estructural de sustancias orgánicas e inorgánicas. La información que proporciona, sobre un compuesto cualquiera, se obtiene mediante espectros de absorción, transmisión o reflexión que arroja una muestra irradiada con radiación infrarroja.

Las subdivisiones comunes de la región infrarroja son: Cercano infrarrojo con longitudes de onda en el intervalo de 0.75-2  $\mu\text{m}$ , infrarrojo medio que se ubica en la región de 2-25  $\mu\text{m}$  y lejano infrarrojo 25-500  $\mu\text{m}$ . Siendo la región del infrarrojo medio la más empleada en relación al análisis estructural y de composición de materiales, cuyo rango expresado en números de onda,  $\kappa=1/\lambda$ , es de 5000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Cuando un haz de radiación monocromática de intensidad  $I_0$  incide sobre una sustancia, una fracción de esta radiación es transmitida, otra fracción es absorbida y otra más es reflejada. Cuando la frecuencia de la radiación electromagnética coincide con una de las frecuencias características de vibración del material ocurre el fenómeno de resonancia, con la consecuente absorción de energía.

Ya que la red de un sólido puede absorber la energía del campo electromagnético sólo para determinadas frecuencias, que dependen de la composición y estructura del material, su espectro de transmisión IR se caracteriza por una serie de bandas de absorción o valles en la transmisión. Esto permite conocer el tipo y características de los enlaces que forman al sólido. Por ejemplo, el  $\text{SiO}_2$  térmico presenta bandas de absorción localizadas en 1075, 800 y 450  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los modos normales de vibración mostrados en la Figura 3.1.3.

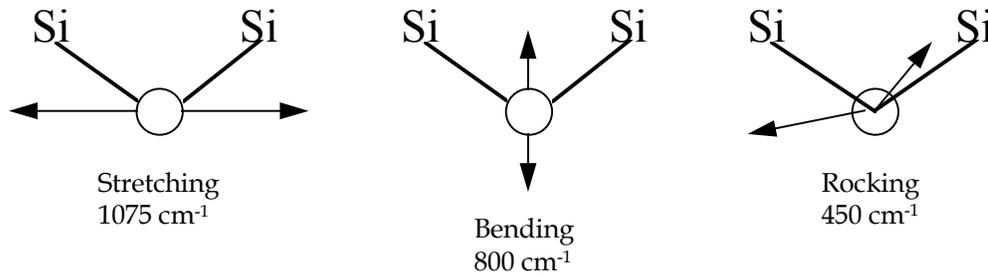


Figura 3.1.3. Modos normales de vibración de los enlaces Si-O-Si en SiO<sub>2</sub>.

Para el caso del HfO<sub>2</sub> las bandas Hf-O se localizan en 505, 690 y 750 cm<sup>-1</sup> entre otras<sup>4,5</sup>.

### 3.2 Caracterización Estructural

#### c) Microscopia de fuerza atómica

La Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) permite visualizar la superficie de los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. El microscopio de fuerza atómica consta de una aguja minúscula (apenas 5 nanómetros) que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo la fuerza de Van der Waals de los átomos del material. Las fuerzas de Van der Waals son fuerzas de estabilización molecular; forman un enlace químico no covalente en el que participan dos tipos de fuerzas o interacciones, las fuerzas de dispersión (que son fuerzas de atracción) y las fuerzas de repulsión entre las capas electrónicas de 2 átomos contiguos.

La ventaja que presenta la microscopia de fuerza atómica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma. La técnica es

muy versátil y permite medir fuerzas de diverso origen que informan sobre propiedades funcionales tales como la conductividad eléctrica, el magnetismo o la respuesta de un material a un campo eléctrico.

El Microscopio de fuerza atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nano newtons. Al analizar una muestra, es capaz de registrar continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal.

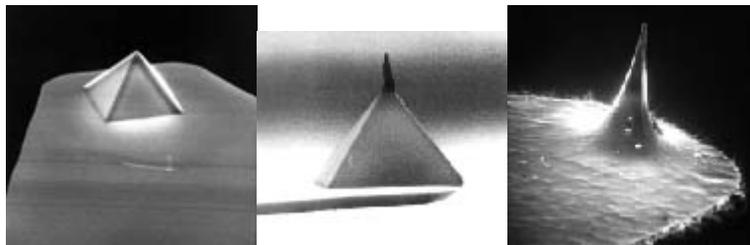


Figura 3.2.1. Tres tipos comunes de puntas para MFA.

La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas, de sólo unos 200  $\mu\text{m}$  de longitud. La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. Es posible entonces registrar la pequeña flexión del listón mediante un haz láser reflejado en su parte posterior. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie.

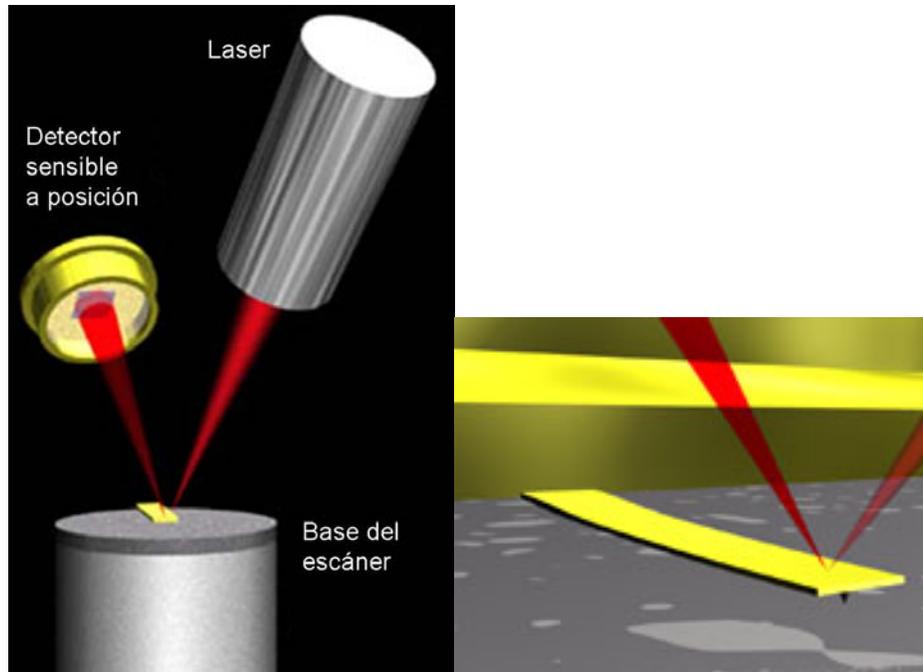


Figura 3.2.2 Esquema del funcionamiento de un MFA.

Todos los movimientos son controlados por una computadora. La resolución del instrumento es de menos de 1 nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces<sup>6-9</sup>.

#### d) Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido es otra técnica de caracterización de materiales diversos. La técnica consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

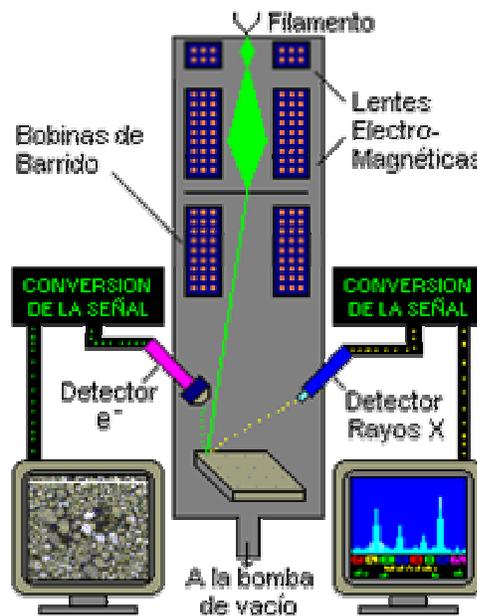


Figura 3.2.3 Esquema del funcionamiento de un MEB.

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.

- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor, fotografía, espectro de elementos, etc

En figura adjunta observamos como se produce el haz de electrones en el filamento. Este haz se dispersa a su entrada en la columna y las lentes electromagnéticas o lentes condensadoras son las encargadas de reducir su diámetro de las 5-50  $\mu\text{m}$  (micras) que tiene en el punto de cruce a los 2-20 nm (nanómetro) que se utilizan en la sonda que barre la muestra.

El sistema de barrido, alojado en la lente objetivo, hace moverse al haz un número determinado de líneas (por ejemplo 512) a lo largo de la superficie barrida, repitiéndose el proceso indefinidamente.

Este instrumento está diseñado para estudiar la morfología superficial de los sólidos, permitiéndonos obtener imágenes relacionadas con la topografía y la composición de la superficie analizada.

Una de las principales ventajas de este instrumento es que nos ofrece la posibilidad de obtener imágenes de alta resolución de la superficie de objetos sólidos<sup>10</sup>.

e) EDS, Espectroscopia de rayos X dispersados.

Literalmente, microanálisis, es el análisis de muestras muy pequeñas o de características muy pequeñas de las muestras por medio de cualquier técnica. No obstante, históricamente,

el término tiene un significado más concreto. Cuando sobre una muestra inciden electrones de energía apropiada se producen rayos x (RX), cuya energía y abundancia relativa dependen de su composición. Este fenómeno se usa para analizar el contenido elemental de micro-volúmenes (en un rango general de una a cientos de micras cúbicas) y es lo que se conoce normalmente como microanálisis. Los rayos X característicos del átomo que los ha producido nos proporcionan información química elemental de la zona de la muestra de la que proceden. Con esta señal se obtienen los análisis químicos cualitativos y cuantitativos de la composición de la muestra. Esta técnica es prácticamente no destructiva, en la mayoría de los casos, y la preparación de muestras es mínima. Existen dos tipos de microanálisis de R-X:

- Por dispersión de longitudes de onda, en el que la emisión de RX se discrimina por la difracción de una serie de cristales analizadores. Tiene la ventaja de conseguirse unos límites de detección más bajos, pero la desventaja de tener que buscar elemento por elemento.
- Por dispersión de energías, en el que la emisión de RX se discrimina electrónicamente. Tiene la ventaja de obtenerse de manera simultánea todo el espectro de elementos, pero la desventaja de unos límites de detección más altos.

Cuando un electrón es arrancado de una capa electrónica interna, por efecto de la interacción de un haz de electrones de alta energía, el resultado es un Ion en un estado excitado. A causa de los procesos de relajación o des-excitación, el Ion excitado cede energía para volver a su estado normal o fundamental. El proceso más probable, en la mayoría de los casos, es una serie de transformaciones que tienen como resultado que un electrón de otra capa "caiga" a la vacante de la capa interna. Cada caída está asociada a la pérdida de una determinada cantidad de energía que es la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos comprendidos en el proceso. Esta energía se pone de manifiesto en forma de RX. La energía de la radiación indica inequívocamente el elemento químico del que proviene, -de aquí el nombre de emisión característica- para nuestros propósitos RX característicos<sup>10,11</sup>.

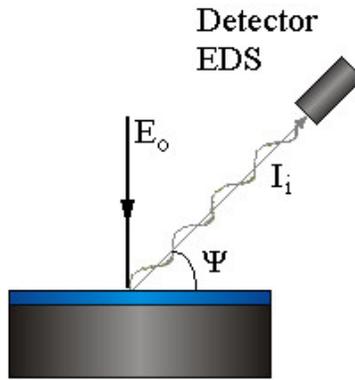


Figura 3.2.4 Diagrama de EDS.

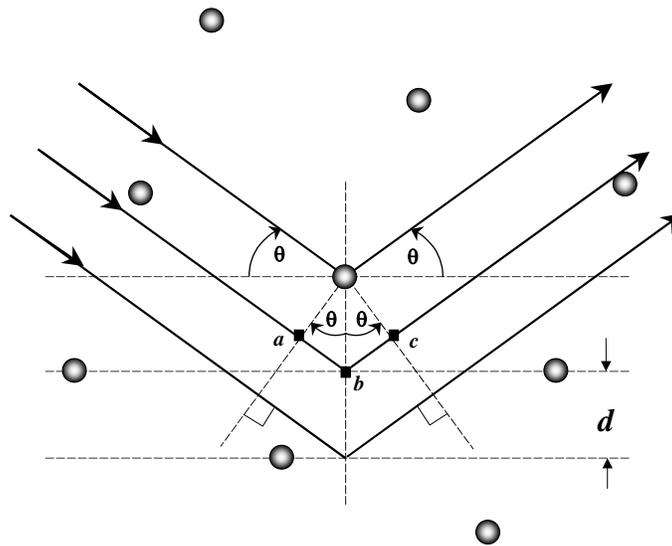
#### f) Difracción de rayos X.

La técnica consiste en incidir un haz de rayos X sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio. Entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción.

Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Como incluso los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfirieran constructivamente sería muy pequeña si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal viene determinada por la expresión de Bragg, en la que se relaciona la longitud de onda  $\lambda$  del haz de rayos X, el ángulo de difracción  $\theta$  y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina  $d$ , según  $n\lambda = 2d\text{sen } \theta$ , donde  $n$  representa el orden de difracción<sup>12</sup>.

En general, existen tres grandes grupos de técnicas de difracción de rayos X:

1. Con radiación policromática y monocristal estacionario. Se trata del método de Laue.
2. Con radiación monocromática y monocristal móvil (movimiento de rotación total o parcial, o de precesión, alrededor de ejes convenientemente elegidos, y sobre película fotográfica o contador, estacionaria o móvil).
3. Se trata de los métodos del cristal giratorio, cristal oscilatorio, de Weissenberg, de precesión y el difractómetro de monocristales. Con radiación monocromática y polvo cristalino (existen simultáneamente todas las posibles orientaciones en los cristalitas). Se trata de las cámaras de polvo de película plana, cilíndrica o de focalización, junto con el difractómetro de polvo.



### 3.3 Caracterización Eléctrica

Para materiales dieléctricos, cuya función principal sea el aislamiento, la propiedad más importante es la integridad eléctrica. La región en la interfaz es de gran importancia, pero de igual manera son importantes la carga fija en la película dieléctrica, el almacenamiento transitorio de carga, corriente de fuga y estabilidad. Muchas de estas propiedades pueden ser evaluadas a partir de características simples I-V ó C-V de estructuras MOS<sup>13</sup>.

#### Estructuras MOS

Para la caracterización eléctrica del  $\text{HfO}_2$  se utiliza una estructura MOS, metal-óxido-semiconductor. Una estructura MOS es básicamente un capacitor de placas paralelas. Una película metálica llamada compuerta, forma uno de los electrodos, el otro lo forma el Si-c. Estos electrodos están separados por una película delgada aislante de  $\text{HfO}_2$ , como se ilustra en la siguiente figura; también se muestra el contacto óhmico que no es parte de la estructura, pero si es importante en la caracterización.

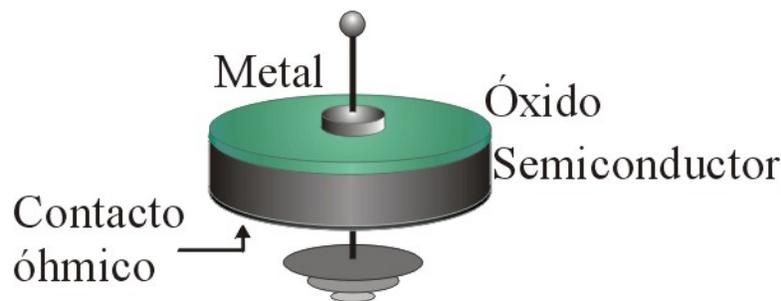


Figura 3.3.1 Esquema de una estructura MOS.

El procedimiento para preparar esta estructura es descrito a continuación. Sobre una oblea de silicio cristalino se crece una película delgada de  $\text{HfO}_2$ , después sobre ésta se evapora aluminio (metalización), por su facilidad de evaporación y por su fuerte adherencia al óxido. La metalización se hace en forma de pequeños discos de aproximadamente 1 mm. de diámetro.

g) Mediciones de corriente contra voltaje.

Las películas aislantes son requeridas para aislar de conducción eléctrica componentes, dispositivos; o bien para usarse como dieléctrico en capacitores. Hay muchos materiales que se han usado por ejemplo óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Ta}_2\text{O}_3$  y nitruros como  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{AlN}$ . Tradicionalmente un aislante o dieléctrico, se ve como un material que tiene algunos portadores de carga libres a temperaturas de función normal.

Para los materiales dieléctricos que son considerados para propósitos de aislamiento primario, la propiedad más importante es la integridad eléctrica. Así, tan importante es la interfaz entre el aislante y los componentes que se desean aislar eléctricamente, como las propiedades del aislante; para lo cual se utiliza las mediciones de corriente contra voltaje, I-V. La identificación del mecanismo dominante de conducción, es importante para entender la relación entre los parámetros materiales del aislante y los contactos, y las características de la carga-voltaje resultante. Hay dos categorías identificadas en los mecanismos de conducción, la que es limitada por la barrera y la limitada por el bulto.

*Conducción limitada por la barrera.* Este mecanismo opera en la vecindad de la interfase del contacto y el aislante. La conducción está limitada por la transferencia de la carga del contacto al aislante, es decir, una vez que la carga es inyectada tiene una pequeña dificultad de moverse hasta el otro electrodo. La emisión Schottky y el tunelamiento son los más importante ejemplos.

*Conducción limitada por el bulto.* En este caso una cantidad suficiente de portadores de carga es inyectada a la banda de conducción del aislante por emisión de Schottky o tunelamiento. Sin embargo experimentan dificultad de alcanzar el otro electrodo debido a las limitaciones del transporte en el bulto. Unos ejemplos de estos mecanismos de conducción son la carga limitada espacialmente, conducción iónica, intrínseca y Poole-Frenkel.

A continuación describiremos brevemente cada uno de los mecanismos de conducción citados.

*Emisión Schottky*, este tipo se asemeja a la emisión termoiónica de un metal calentado en vacío, como se ve a continuación

$$J_S = AT^2 \exp\left(-\frac{q\phi_M}{kT}\right)$$

Donde  $\phi_M$  es la función trabajo del metal y  $A$  es la constante de Richardson que vale  $120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ . Comúnmente,  $q\phi_M$  es igual a 4-5 eV.

La emisión Schottky se describe de la siguiente forma.

$$J_S = AT^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \exp\left[\frac{1}{kT} \left(\frac{q^3 \epsilon}{4\pi\epsilon_i}\right)^{1/2}\right]$$

En cuanto los electrones adquieren esta energía solo necesitan superar una pequeña barrera de energía  $q\Phi_B$  para acceder a los estados vacíos de la banda de conducción. Los valores de  $q\Phi_B$  dependen de la interfase metal-aislante o metal-semiconductor.

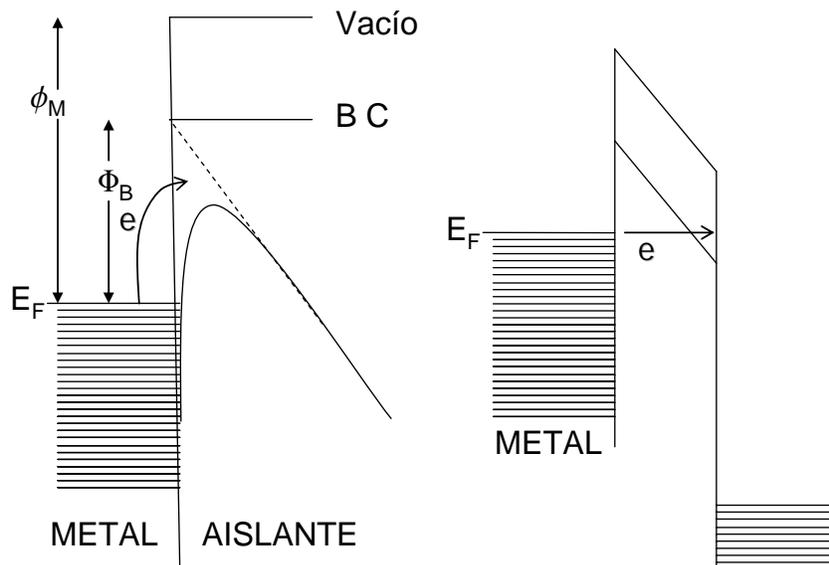


Figura 3.3.2 Mecanismos limitados por la barrera. i) Emisión Schottky; ii) Tunelamiento

*Tunelamiento*, este mecanismo de conducción consiste en el transporte de carga a través del medio aislante que separa dos conductores muy cerca uno de otro. Si el espesor del aislante

es del orden de  $\sim 30 \text{ \AA}$ , las funciones de onda del electrón pueden extenderse hasta el contacto metálico opuesto. La ecuación que rige a este mecanismo es:

$$J_T = \frac{q^2 \mathcal{E}^2}{8\pi h \Phi_B} \exp\left[-\frac{8\pi(2m)^{1/2}}{3hq\mathcal{E}} (q\Phi_B)^{3/2}\right]$$

*Conducción limitada por la carga espacial*, este mecanismo limitado por el bulto ocurre cuando la tasa de carga aplicada al contacto supera a la tasa a la que la carga puede ser transportada a través de la película. Se forma una nube de carga espacial, la cual disminuye alguna carga adicional y produce efectos de conducción no lineal. Si hay trampas presentes, la conducción limitada por el bulto se puede reducir porque la carga es atrapada por las trampas vacías. Para una distribución uniforme de trampas con energías distribuidas en toda la banda prohibida, el flujo de corriente activada por la temperatura es proporcional a  $(E^2/d)\exp(-\alpha E/kT)$ , donde  $\alpha$  es una constante. La ecuación completa es entonces.

$$J_{SCL} = \frac{9\mu\epsilon_i}{8} \frac{\mathcal{E}^2}{d} \exp\left[-\frac{\alpha\mathcal{E}}{kT}\right]$$

*Conducción Iónica*, la conducción a alta temperatura en un aislante como una película delgada y en bulto frecuentemente ocurre cuando el movimiento iónico es mayor que el electrónico. Las cargas iónicas son de baja y dificultosa movilidad. Requieren de altas energías de activación, aproximadamente de 1-3 eV, para poder esparcirse dando brincos a vecindades muy cercanas, y cuando los iones se dispersan transportan carga. Un ejemplo importante de conducción iónica es la migración de iones de sodio en las películas delgadas de SiO<sub>2</sub>. Este tipo de fenómenos produce inestabilidad en el funcionamiento de los transistores de efecto campo. La ecuación que describe este tipo de conducción es.

$$J_I = \frac{a\mathcal{E}}{kT} \exp\left[-\frac{E_I}{kT}\right]$$

Donde  $a$  es una constante.

*Conducción intrínseca*, este mecanismo involucra la excitación directa de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Debido a que  $E_g$  es grande en los aislantes, la conducción intrínseca es insignificante a bajas temperaturas. El comportamiento de este mecanismo esta dado por la ecuación

$$J_{In} = bT^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \cdot \mathcal{E}$$

Donde  $b$  es una constante.

*Emisión Poole-Frenkel*, la carga atrapada en el bulto por niveles de impurezas dentro de la banda prohibida del aislante, se puede transferir a la banda de conducción por procesos de emisión interna. En la emisión poole-Frenkel las impurezas se ven como donadores ionizantes con potencial Coulombiano como el del hidrógeno. Los electrones atrapados pueden escapar por activación térmica sobre una reducida barrera de energía correspondiente a la requerida para ionizar un donador. El comportamiento esta dado por

$$J_{PF} = c\mathcal{E} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \exp\left[\frac{1}{kT} \left(\frac{q^3 \mathcal{E}}{\pi \epsilon_i}\right)^{1/2}\right]$$

Donde  $c$  es una constante.

A través de la medición I-V, se conocen aspectos del material como es la naturaleza de la conducción eléctrica, el máximo campo de rompimiento dieléctrico, la conductividad o resistividad de las películas, la carga atrapada en el aislante, etc.

Los métodos consisten básicamente en aplicar un voltaje al aislante, en forma de rampa o paso a paso, y monitoreando el voltaje y la corriente como función del tiempo y la temperatura hasta llegar a la ruptura del aislante. La ruptura y las propiedades de conducción dependen tanto del aislante como de los electrodos, se han desarrollado

métodos que involucran configuraciones de electrodos especiales e incluso métodos sin electrodos. En nuestro caso usaremos la estructura MOS, dadas las ventajas que presenta. La forma en la que se adquieren los datos es similar al C-V, en cuanto a las conexiones del MOS, la diferencia es que se ocupa un analizador I-V.

h) Mediciones de capacitancia contra voltaje.

Consideraremos primero un MOS ideal mostrado en la figura 3.11.

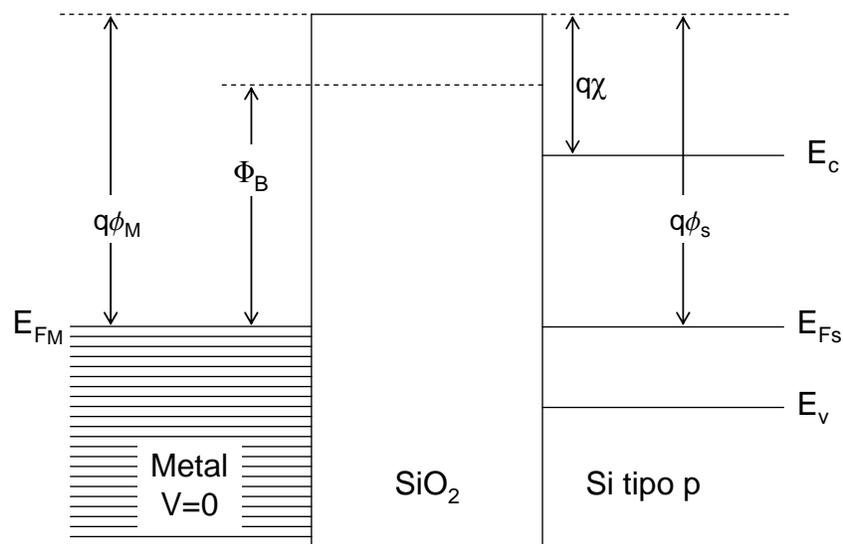


Figura 3.3.3 Diagrama de bandas de una estructura MOS ideal.

Es ideal porque el semiconductor tipo p y la compuerta metálica tienen funciones trabajo idénticas. Además asumimos que no tiene carga la interfase semiconductor-óxido o dentro de la película propiamente. Esto significa que sin aplicar voltaje el nivel de Fermi se equilibra y deja todas las bandas horizontales o planas. Cuando un potencial negativo  $V$  es aplicado sobre el metal, toda la energía de estos electrones de conducción aumenta uniformemente por una cantidad  $qV$  relativa al semiconductor. Los hoyos son atraídos hacia la interfase semiconductor-óxido haciendo que el semiconductor sea aún más tipo-p de lo

que lo era originalmente. Esto causa que las bandas se doblen hacia la interfase como se muestra en la figura 3.12, la cual describe gráficamente un estado en el semiconductor que se conoce como acumulación. La gran densidad de hoyos en la interfase hace que el semiconductor se comporte como la placa de un capacitor. Para valores altos de  $V$  la capacitancia del MOS es solamente la del óxido, y el mayor valor alcanzado esta dado por  $C_0 = \kappa_0 A_0/d_0$ , donde  $\kappa_0$ ,  $d_0$  y  $A_0$  son la constante dieléctrica del óxido, espesor y área, respectivamente.

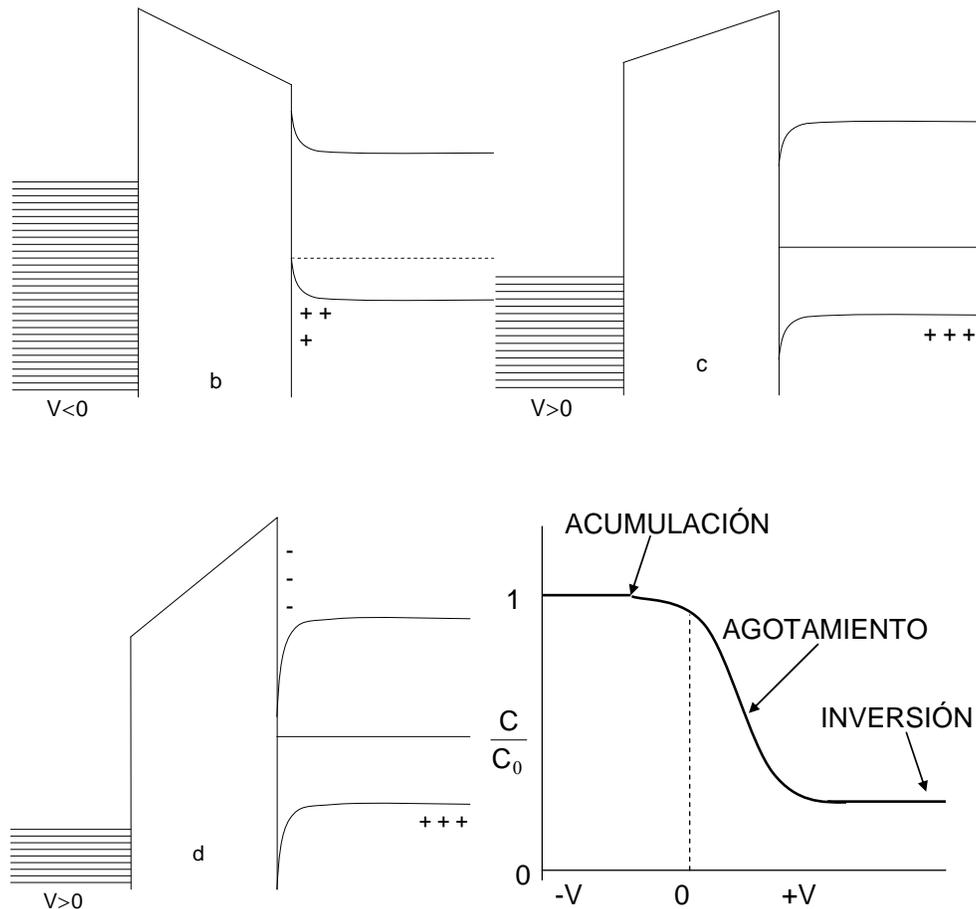


Figura 3.3.4 Diagrama de bandas para un MOS ideal tipo p. b)  $V < 0$ , acumulación; c)  $V > 0$ , agotamiento; d)  $V > 0$ , inversión; e) Curva C-V característica.

A medida que el voltaje  $V$  se comienza a hacer positivo la capacitancia va decreciendo. La causa es porque los hoyos son repelidos por la interfase semiconductor-óxido. En el régimen de agotamiento el semiconductor se comporta como un dieléctrico cuya capacitancia está dada por el ancho de la región de agotamiento. Lo que se tiene ahora son

dos capacitares en serie con una capacitancia total menor que la de cada uno, óxido y semiconductor, por separado. Las bandas, en el diagrama, se doblan hacia el otro lado, la pendiente del límite de la banda de conducción del óxido tiene signo contrario, y cerca de la interfase el semiconductor adquiere características como un tipo-n. Al mantener un voltaje positivo alto los electrones se van hacia la región interfacial donde el semiconductor se invierte localmente.

El doblamiento extremo de las bandas es característico del régimen de inversión. Ninguna de las propiedades del material, es decir,  $\phi_M$ ,  $\phi_S$ ,  $\Phi_B$  o  $E_g$ , se alteran con la aplicación del voltaje. En la inversión la capacitancia total alcanza su mínimo debido al ancho de la región del semiconductor, agotada de hoyos, es máxima; la capacitancia del óxido permanece constante.

Una estructura real MOS no es ideal; tiene diferencia entre la función de trabajo de la compuerta y el Si, y existe carga móvil en el óxido y fija en la superficie interfacial.

$$V_{FB} = \phi_M - \phi_S - \frac{Q_{ss}}{C_0} - \frac{1}{C_0} \int_0^{d_0} \frac{x}{d_0} \rho(x) dx$$

En esta ecuación  $Q_{ss}$  es la densidad de carga interfacial, y  $\rho(x)$  es la densidad de carga espacial del óxido con  $x$ , la distancia dentro del óxido, medida desde la interfase del metal.

En estructuras MOS no ideales, tipo p y tipo n, el comportamiento en diagrama de bandas se ven de la siguiente forma. El primer caso, figura 3.3.5 a), sucede cuando el voltaje aplicado produce una acumulación de portadores mayoritarios en la región del semiconductor adyacente al óxido. Para un semiconductor tipo p el voltaje aplicado es negativo y positivo para uno tipo n.

El segundo caso, figura 3.3.5 b), agotamiento, es cuando se aplica la polaridad opuesta al caso anterior, voltaje positivo para un semiconductor tipo p y voltaje negativo para un tipo n.

Si bajo la misma polaridad usada en la región de agotamiento se incrementa aún más la magnitud del voltaje se llega a la región de inversión. En este caso, figura 3.3.5 c), el número de portadores minoritarios en la superficie del semiconductor es mayor que el número de portadores mayoritarios, por lo que se dice que en la superficie ocurre una inversión de población de portadores.

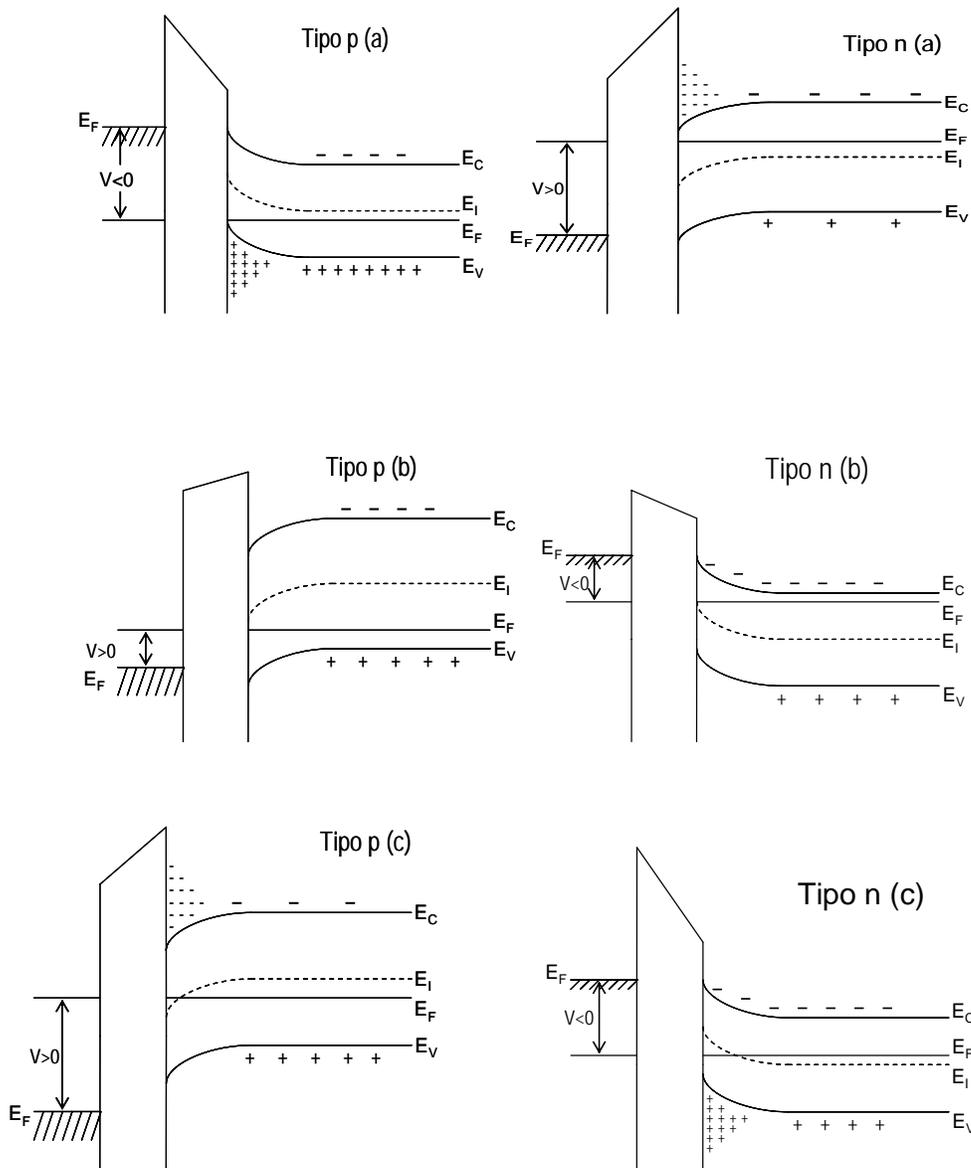


Figura 3.3.5 Diagrama de bandas para semiconductores tipo p y tipo n; a) Absorción, b) Agotamiento y c) Inversión.

La medición de capacitancia contra voltaje de las estructuras MOS se hace en un dispositivo analizador que se ilustra en la figura 3.3.5. EL analizador envía una señal de alta frecuencia (1MHz o 100 KHz) hacia el semiconductor vía la estación de prueba. Esta señal de CA de alta frecuencia es súperimpuesta a una señal relativamente lenta de CD de barrido. Esta señal pasa a través de la estructura MOS y es registrada en el analizador.

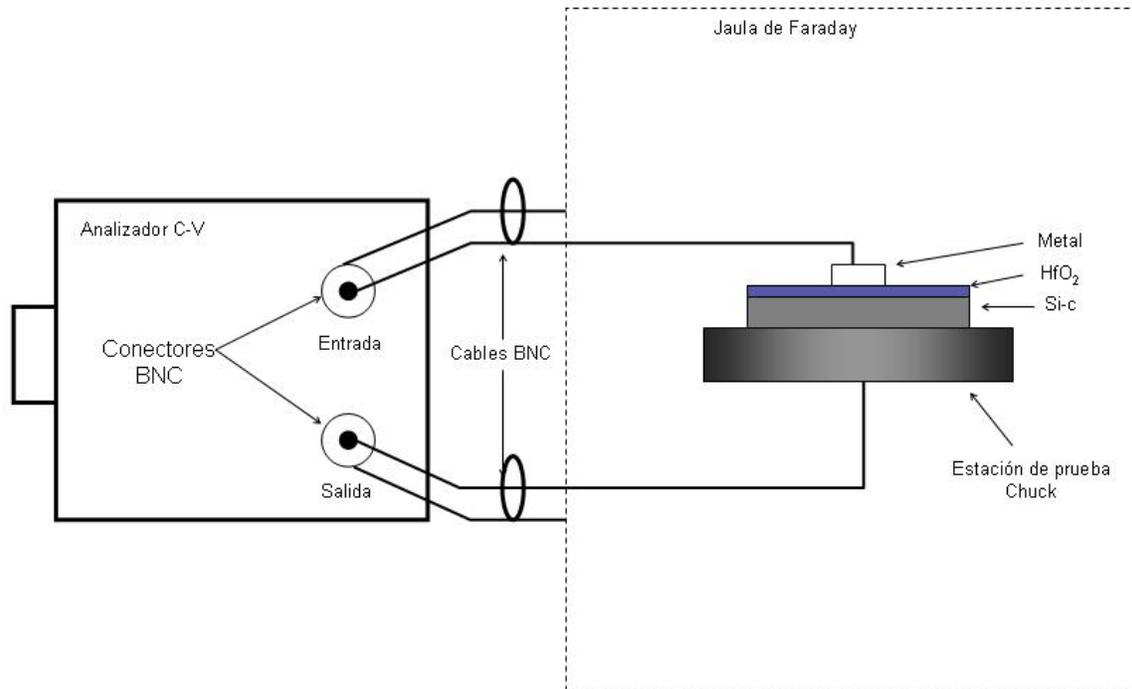


Figura 3.3.6 Diagrama esquemático de un sistema analizador de estructuras MOS.

La mayor importancia que tiene las medidas C-V es la gran cantidad de información que se extrae de dos curvas aparentemente simples: La curva C-V de alta frecuencia y la curva que corresponde a la cuasiestática o de baja frecuencia<sup>14-17</sup>.

## Referencias

1. R. H. Muller. Adv. Electrochem. Eng., 1973, 9, 168
2. W. A. Pliskin. J. Vac. Sci. Technol. 14, 5 (1977) 1064-1081
3. R. J. Arche. Manual on Ellipsometry Gaertner Scientific corporation, 1968

4. R. T. Conley. Espectroscopía Infrarroja, versión en español de J.C. Calderón y R. A. Ruiz, Alambra, España (1979).
5. D. A. Neumayer. J. Appl. Phys. 90(2001)1801.
6. Albrecht, T.R., Akamine, S., Carver, T.E., and Quate, C.F. (1990) Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope. J. Vac. Sci. Technol. A 8(4), 3386-3396
7. Albrecht, T.R., Grütter, P., Horne, D., and Rugar, D. (1991) Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. J. Appl. Phys. 69(2), 668-673
8. Alexander, S., Hellemans, L., Marti, O., Schneir, J., Elings, V., Hansma, P.K., Longmiro, M., and Gurley, J. (1989) An atomic-resolution atomic-force microscope implemented using an optical lever. J. Appl. Phys. 65(1), 164-167
9. Binnig, G., Quate, C.F., and Gerber, Ch. (1986) Atomic force microscope. Phys. Rev. Lett. 56(9), 930-933.
10. J. I. Goldstein, D. E. Newbury , et al. SEM & X-ray Microanalysis Plenum Press 2004
11. H. Y akowitz & D. E. Newbury SEM/1976 (Part I) Proceedings of the Nineth Annual SEM Symposium IIT Research Institute
12. D. B. Cullity. Elements of X-ray diffraction, Second edition Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978
13. J. Batey & E. Tierney. J. Appl. Phys. 60(1986)3136.
14. Electrical & magnetic properties of thin films.
15. Gate dielectric C-V Characterization Using the Model 4200 Semiconductor Characterization System. Application Note Series. Keithley No. 2239.
16. A.S. Grove. Physics & Technology of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons.
17. R. Williams. Física de Aislantes. Editorial Trillas, 1974.

## Capítulo IV: Procedimiento experimental

### 1. Técnica de depósito.

La técnica de Rocío Piroclítico es usada para la obtención de las películas delgadas de óxido de hafnio de buena calidad óptica, estructural y eléctrica. La técnica de depósito ha resultado adecuada para la sintetización de una gran variedad de materiales en forma de película delgada con buena homogeneidad y de una calidad excelente.<sup>1</sup> La configuración usada en este trabajo se ilustra en la figura 4.1.

### 2. Reactivos.

Como fuente de hafnio se usa acetilacetonato de hafnio,  $\text{Hf}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$  (marca Alfa Aesar 2,4-pentanedionato, 97+%), por su baja temperatura de fusión y de evaporación,  $\approx 200$  °C. Se empleará como solvente la Dimetilformamida, debido a su punto de ebullición 153 °C, baja viscosidad y alta capacidad de disolución de los acetilacetonatos. Estos reactivos se han usado anteriormente con éxito en otros materiales<sup>2,3</sup>.

### 3. Conjunto de películas depositadas.

Condiciones experimentales de los depósitos

1. molaridad de 0.035.
2. temperatura de depósito de 400, 450, 500 y 550°C.
3. substratos c-Si (100), (111), tipo n, alta y baja resistividad, y cuarzo o zafira.
4. aire seco como gas de arrastre.

Las condiciones se fijaron en base a experiencias anteriores con materiales parecidos y en función de los rangos de operación de la técnica de depósito.

### 4. Parámetros de depósito.

A estas condiciones experimentales principales se utilizan en tres variaciones: sin vapor de agua deionizada, ver figura 4.1; agregando vapor de agua deionizada<sup>4</sup> figura 4.2 y

agregando a la solución Trimetil Silil Azida (TSA,  $C_3H_9N_3Si$ ). Estas variaciones son con el fin de obtener las mejores propiedades en las películas. La distancia entre el sustrato y la boquilla fue constante de 5 mm. aproximadamente.

## 5. Preparación de las películas

Los sustratos de Si se someten a un procedimiento de limpieza, para eliminar el óxido nativo, grasa, contaminación iónica y metálica; el método se describe a continuación.

Las obleas de c-Si ya cortadas en cuadros de 1 cm. por lado aproximadamente y se colocan en un porta sustratos de teflón, una vez ahí se colocan en un vaso y se le agrega  $C_2HCl_3$ . Se pone a calentar a 70 °C durante 10 minutos.

Pasados los 10 minutos se cambia la solución del vaso, enjuagando las obleas con agua DI circulante. La solución es acetona,  $CH_3COCH_3$ , y se pone en baño ultrasónico durante 10 minutos a temperatura ambiente.

Terminado el tiempo se enjuaga con agua DI circulante y se cambia el vaso por uno de cuarzo y se agrega la solución RC1,  $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$ , se calienta a 78 °C durante 8 minutos.

Posteriormente se vuelve a enjuagar con agua DI circulante y se cambia a otro vaso de cuarzo con RC2,  $HCL/H_2O_2/H_2O$ , en agitación ultrasónica a una temperatura de 80 °C durante 5 minutos. Después se vuelve a enjuagar con agua DI circulante y se cambia de vaso de teflón.

Al vaso de teflón se le agrega HF al 25% por 12 minutos a temperatura ambiente. Finalmente se enjuaga con agua DI circulante y se cambia a HF al 5% en esta solución permanecen y se van sacando las obleas según se vayan ocupando enjuagándolas previamente con agua DI y secándolas con nitrógeno de alta pureza.

Para el depósito de las películas:

Estando completamente disuelta la sal en la dimetilformamida se procede a llenar con 60 ml el depósito del generador ultrasónico. Para la variante en la que se agrega agua deionizada durante el depósito, se ocupan dos generadores ultrasónicos, uno para la sal y otro para el agua; el depósito para el agua se llena con 60 ml. Ver figura 4.2.

Estando funcionando el extractor del sistema, se procede a fijar la temperatura del baño de estaño con el controlador de temperatura. Cuando se ha llegado a la temperatura fijada se coloca el sustrato en el baño de estaño. Se pone a funcionar el generador ultrasónico y se establecen el flujo del gas de arrastre en 10 LPM. Estando listo el flujo se procede a hacer el depósito de la película.

El tiempo de depósito tomó un lapso hasta que la película alcanzara un color reflejado azul, obteniéndose un espesor de la película de 1000 Å aproximadamente.

## 6. Muestras.

a) Muestras depositadas con un flujo de Hf acac de 10 lpm.

Se depositaron 37 muestras en total, 10 a muestras 400 °C, 11 muestras a 450 °C, 9 muestras a 500 °C y 7 muestras a 550 °C.

b) Muestras depositadas con asistencia de vapor de agua DI. Ver figura 4.2.

Se depositaron 31 muestras, 10 muestras a 400 °C, 8 muestras a 450 °C, 8 muestras a 500 °C y 5 muestras a 550 °C.

c) Muestras depositadas adicionando trimetil silil azida, a la solución de hafnio.

Se depositaron 30 muestras, 7 muestras a 400 °C, 9 muestras a 450 °C, 8 muestras a 500 °C y 6 muestras a 550 °C.

## 7. Caracterización de las muestras.

- ✦ *Óptica.* Para la caracterización óptica se utilizaron los siguientes instrumentos: Elipsómetro Stokes Gaerthner modelo LSE con laser 6328 Å de HeNe a 70° y un Espectrofotómetro infrarrojo Nicolet FTIR 750, que opera en el rango de números de onda de 400 a 4600 cm.<sup>-1</sup>. Todos los espectros de transmisión de las películas se obtuvieron tomando como referencia una oblea de Si-c 111 sin película.
- ✦ *Estructural.* Se utilizó microscopio de barrido marca FEI modelo. Microscopio de fuerza atómica Thermo Microscopes Veeco modelo Autoprobe CP con scanner de 10 μm, el microscopio usa puntas cónicas de nitruro de silicio de 0.6 μm de altura y radio de curvatura de 100 Å. Microscopio JEOL JSM 6300 con detector EDS NORAN 660B-1555, 5 kV a 30° . Difractor de Rayos X Siemens D 5000 que utiliza una radiación cuya longitud de onda es de 1.5406 Å proveniente de la línea  $k_{\alpha}$  del cobre.
- ✦ *Eléctrica.* Para medidas C-V se utilizó equipo Keithley modelo 5951 remoto, analizador CV modelo 590 y fuente de voltaje modelo 230 programable. Conectados mediante dispositivo IEEE 488.2 a una computadora para la adquisición y análisis de datos. En cuanto a I-V se utilizó equipo Keithley modelo 617 electrómetro, fuente de voltaje modelo 230 programable. Para adquirir estos datos se conectaron ambos equipos a una computadora mediante un dispositivo IEEE 488.2 y analizados con LabView 6.0.

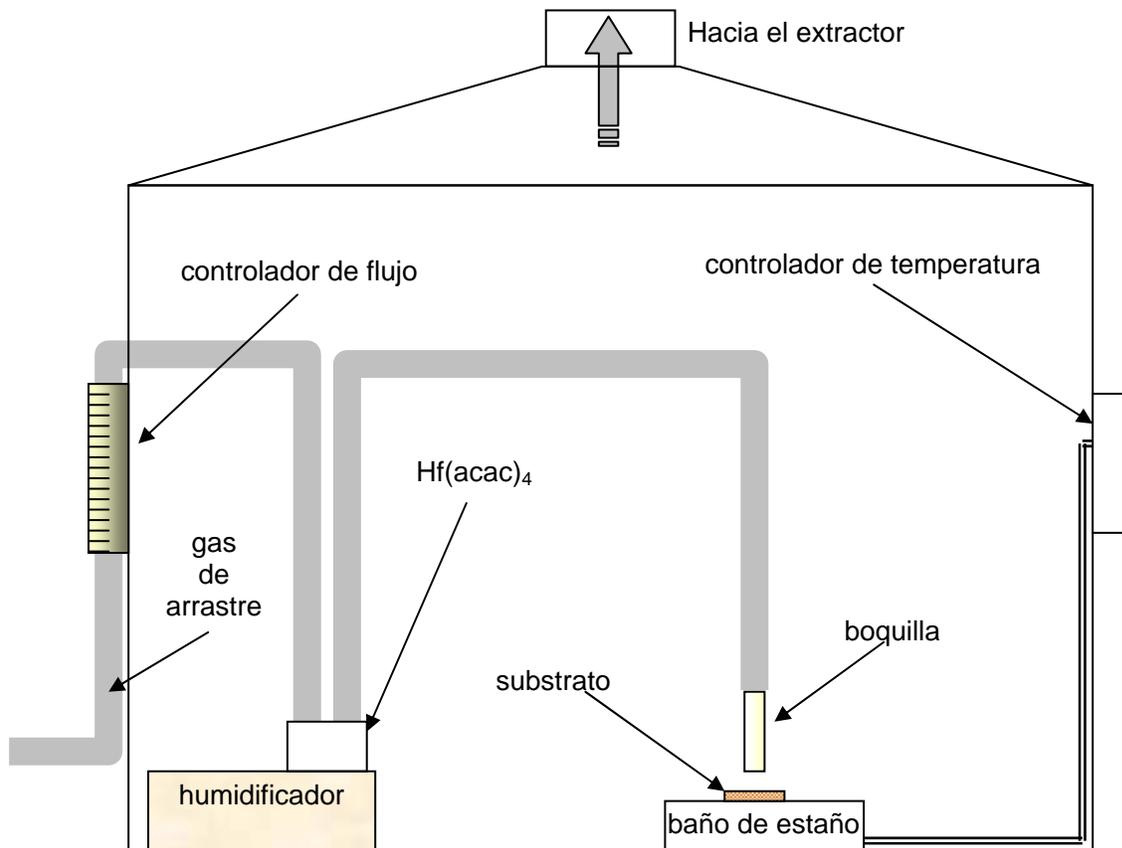


Figura 4.1 Representación esquemática del sistema de rocío pirolítico ultrasónico

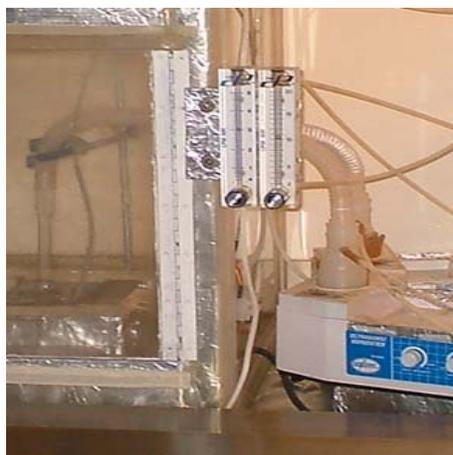


Figura 4.2. Sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico para utilizar agua DI.

## Referencias

1. Arturo Tiburcio Silver, *Superficies y Vacío* 1 (1989) 102.
2. G. Blandenet, et al. *Thin Solid films* 77, (1981) 81-90.
3. M. Aguilar-Frutis, et al. *Phys Stat Sol* 199, (2003) 227-232.
4. M. Aguilar-Frutis et al, *Thin Solid Films* 389, (2001) 200-206.

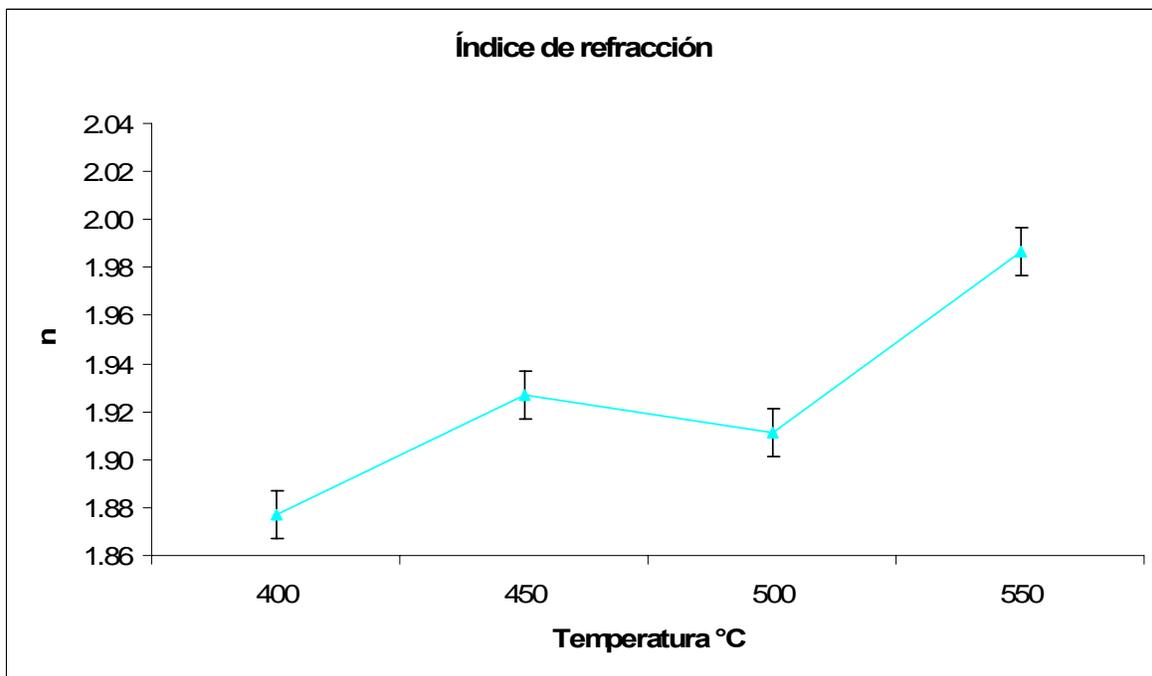
## Capítulo V:

### Resultados y discusión

#### Depósitos hechos con la adición Trimetil Silil Azida

i) Óptica.

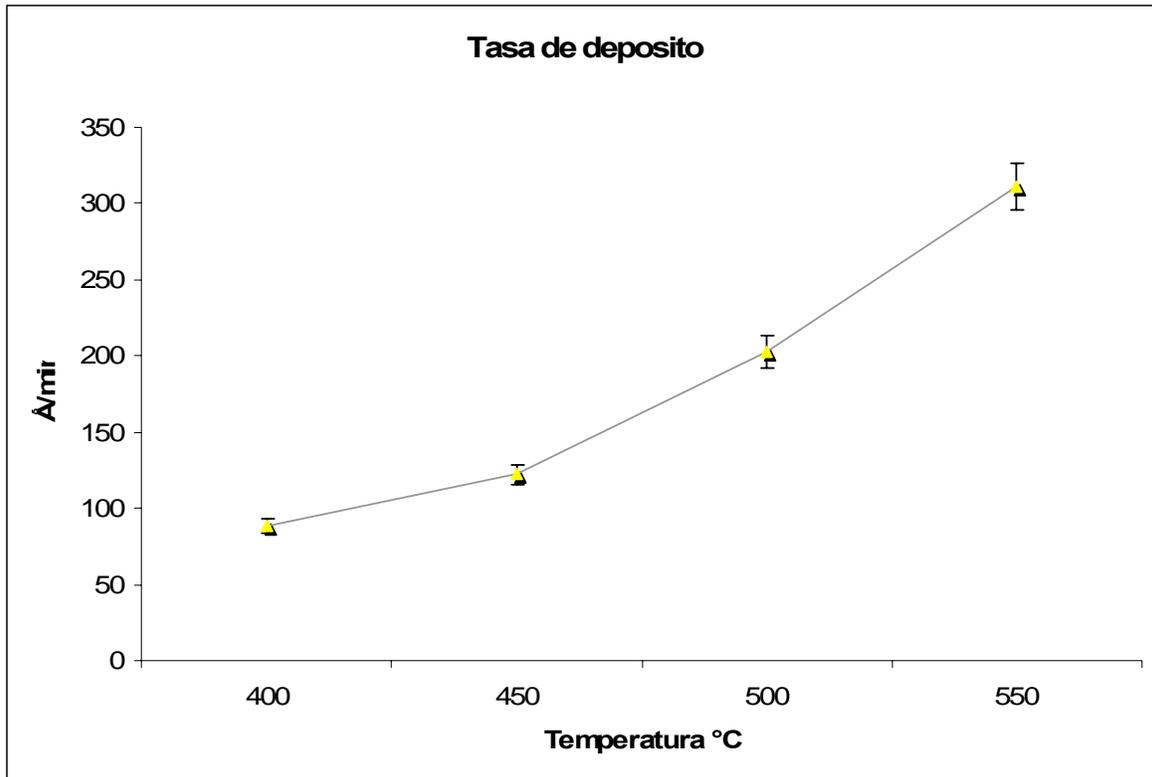
#### Elipsometría



Gráfica 6.1

En la figura 6.1 se observa el comportamiento del valor de los índices de refracción en función de las temperaturas de depósito. El aumento en la temperatura afecta al índice de refracción incrementando su valor de 1.88 hasta 1.99 que corresponde a la temperatura de 550 °C. La variación es de 0.11, y como se ve en las otras condiciones el valor más alto es para la temperatura más alta. Esto podría indicar que a medida que aumenta la energía térmica superficial en el substrato hay un mejor acomodo de los átomos y/o moléculas

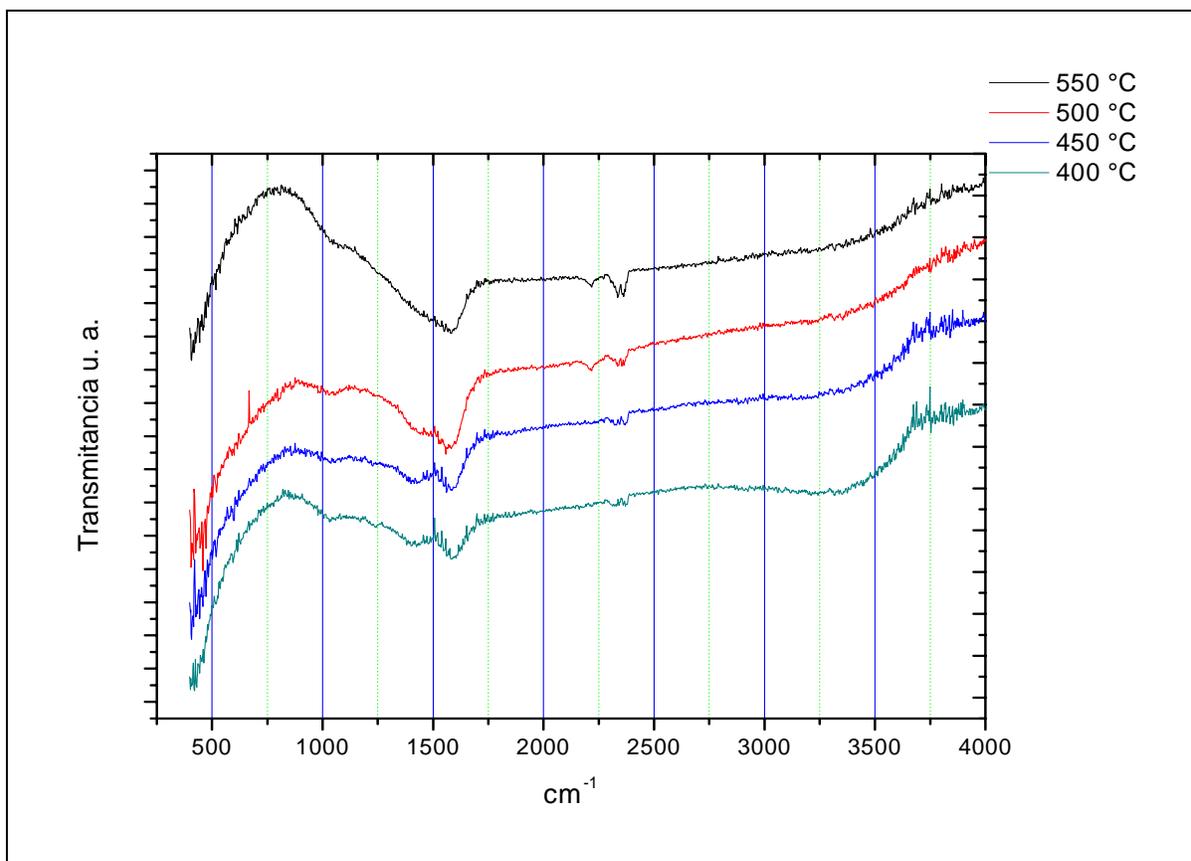
constituyentes del material procesado lo cual conduce a la obtención de un material más denso y compacto lo que se refleja en un índice de refracción de mayor magnitud.



Gráfica 6.2

La figura 6.2 muestra el comportamiento de la tasa de crecimiento como una función de la temperatura de sustrato. Como puede observarse, la tasa de depósito aumenta considerablemente con el incremento de la temperatura. La tasa de depósito es alta de 311.28 Å/min., para la temperatura de 550 °C. Este comportamiento puede explicarse considerando que a mayores temperaturas en los sustratos hay una mayor disociación de los precursores del material final y esto promueve la formación, en mayor medida, del óxido de hafnio y además con una menor incorporación de impurezas orgánicas que se liberan a partir de los precursores durante las reacciones químicas que se efectúan durante el proceso de depósito. Este valor es mayor que el obtenido con la misma temperatura y utilizando solo Hf(acac) durante el depósito.

## Espectroscopia infrarroja



**Gráfica 6.3**

En la figura 6.3 se puede observar el comportamiento de las mediciones de la espectroscopia IR sobre las películas de óxido de hafnio como función de la temperatura de depósito. Aquí es posible notar que para las temperaturas de 400 y 450 °C se observa la presencia de enlaces O-H, un poco menos para la temperatura de 450 °C. Para los espectros de las películas hechas a 500 y 550 °C las bandas asociadas a los O-H ya no se observan. Las bandas relacionadas con carbonos en la zona de los 1500  $\text{cm}^{-1}$ , se ven intensas en los espectros de todas las temperaturas.

ii) *Estructural*

**Difracción de Rayos X**

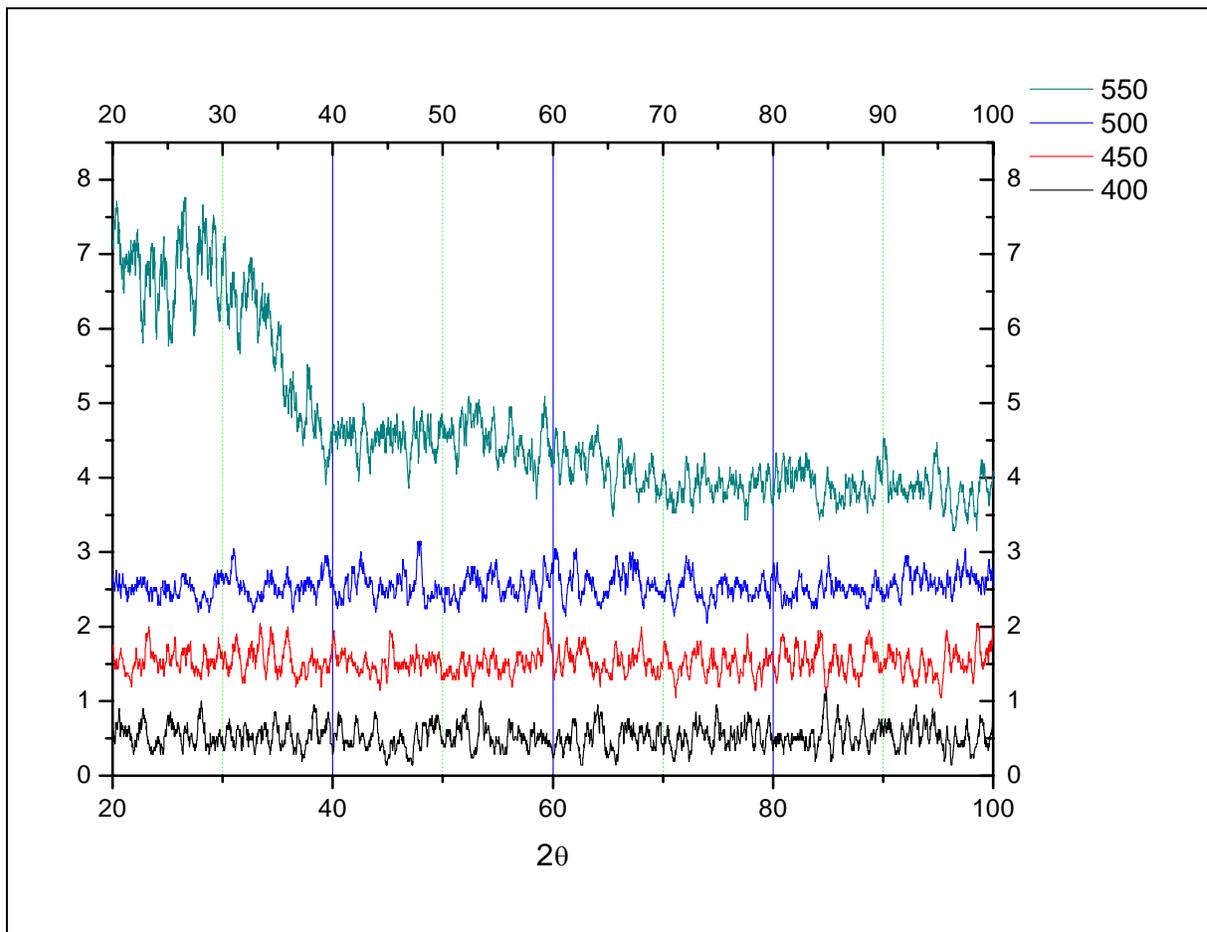


Figura 6.4

En la figura 6.4 se presentan los difractogramas de XRD para muestras de óxido de hafnio en función de las temperaturas de depósito, se puede observar que para todos los casos la ausencia de cristalinidad. La incorporación, en este caso, de TSA inhibe la formación de cristalitos y el crecimiento es de naturaleza amorfa.

## Microscopia de fuerza atómica

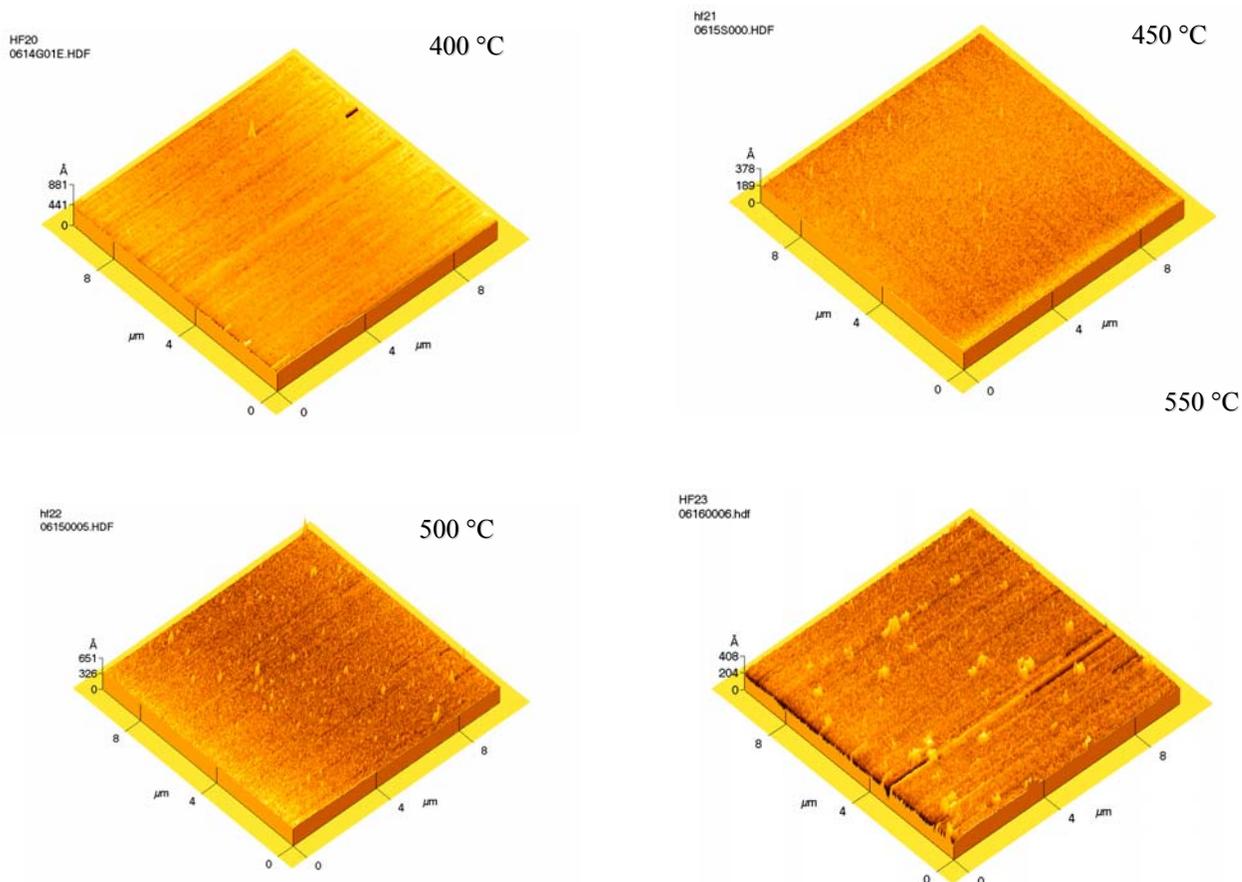


figura 6.5

En la figura 6.5 se muestran imágenes de las superficies de las películas de óxido de hafnio, en función de las temperaturas de sustrato, obtenidas mediante AFM. Se pueden notar superficies muy lisas con muy bajos valores de la rugosidad. Es posible notar un ligero aumento en las rugosidades a medida que aumentan las temperaturas de sustrato. Esto puede deberse a que a mayor temperatura la reacción de los precursores con el sustrato es más energética (violenta) y eso puede producir mayores variaciones en los relieves superficiales. Además de que puede haber aún evaporaciones de solventes y enfriamientos súbitos lo que contribuye a una menor planaridad de las variaciones superficiales. En la

figura 6.6 se presenta la variación de la rugosidad rms, en función de la temperatura de substrato, donde se manifiesta en forma gráfica el comportamiento antes descrito.

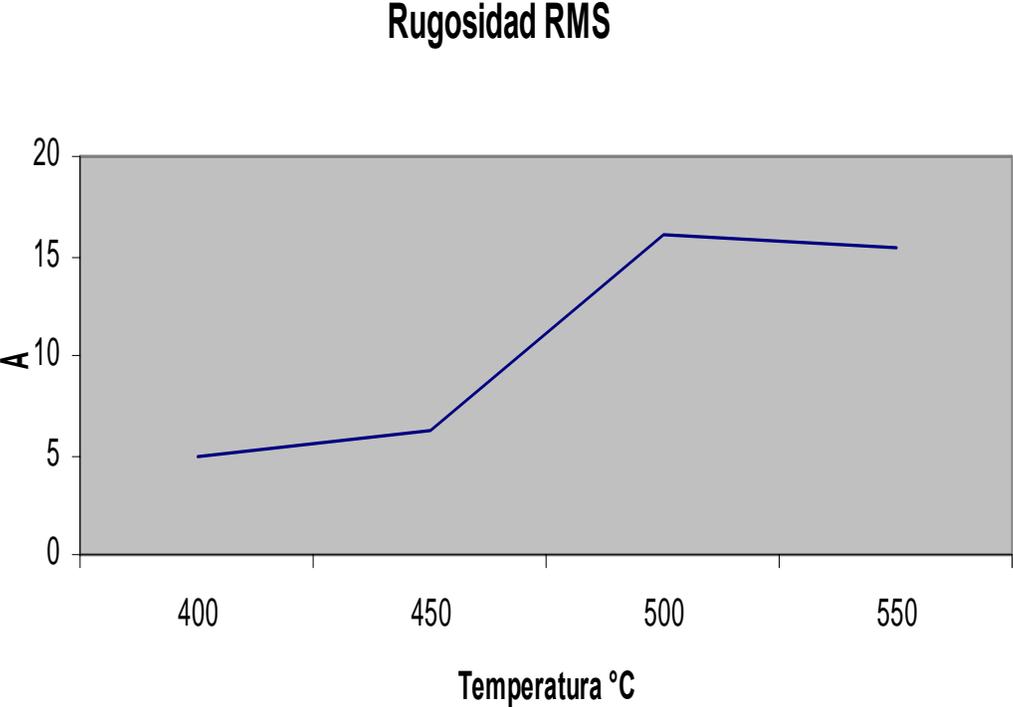
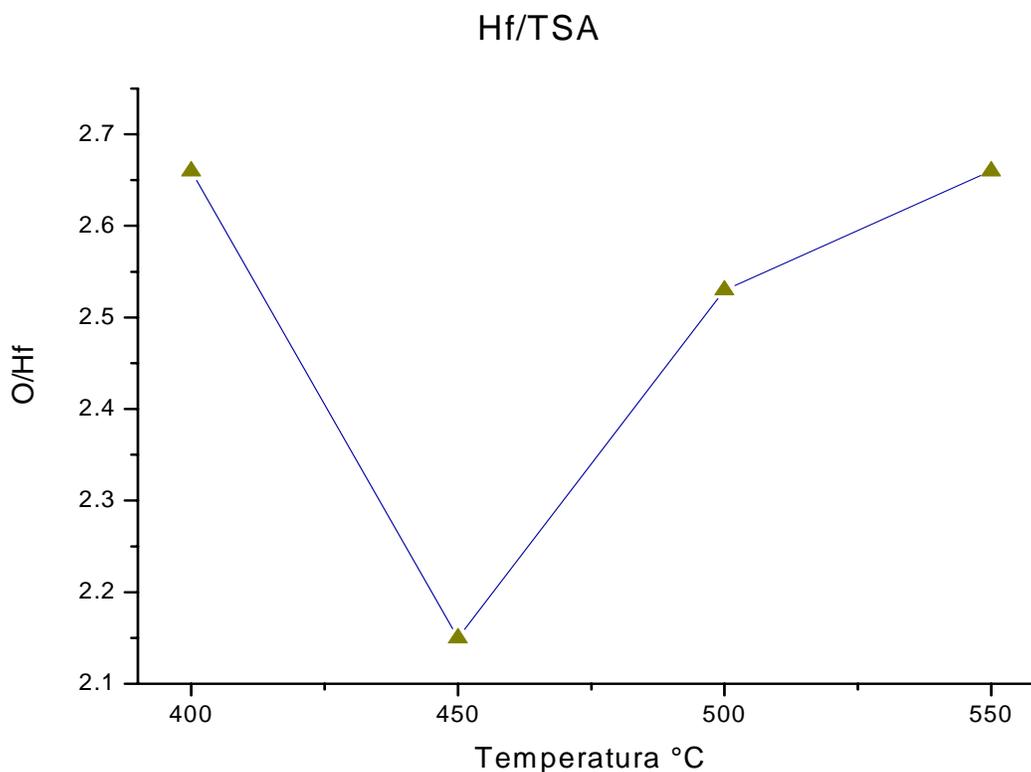


Figura 6.6

## Espectroscopia de rayos x dispersados

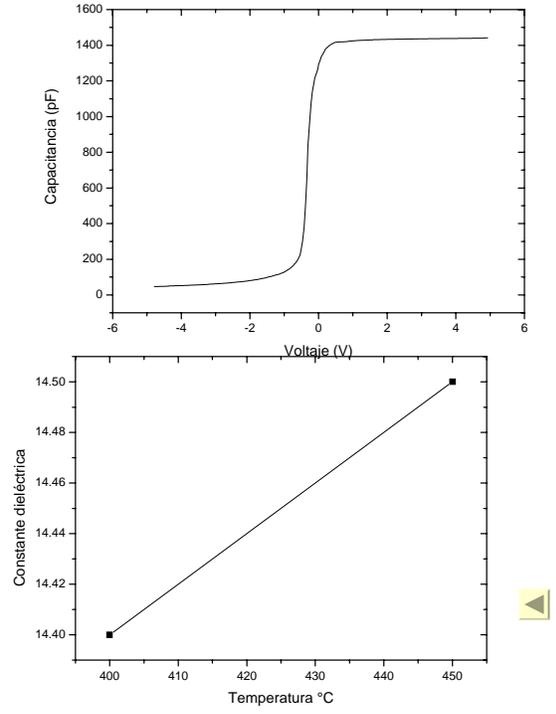
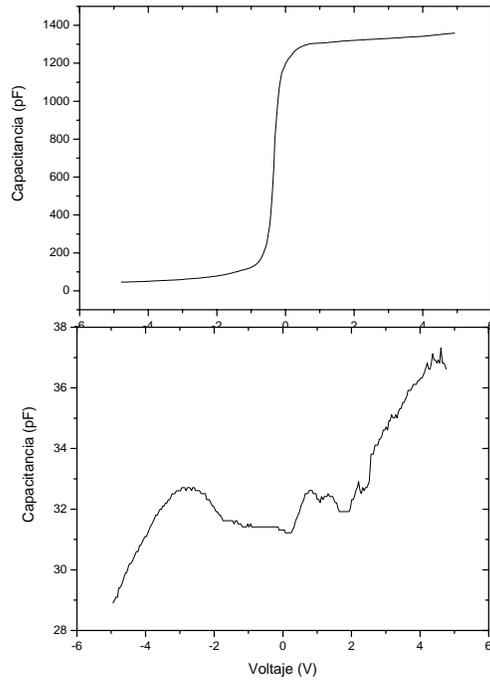


**Gráfica 6.7**

En la figura 6.7 se observa el comportamiento del cociente O/Hf (estequiometría) como función de la temperatura de sustrato, para las películas de  $\text{HfO}_2$  cuando se agrega TSA. Los valores que se grafican se obtienen de medidas de la composición elemental mediante EDS. Aquí se puede observar que para  $450^\circ\text{C}$  se obtiene el valor más cercano al ideal ( $\text{O/Hf} = 2$ ). Para las otras temperaturas se observa un exceso de oxígeno ó equivalentemente una deficiencia de Hf. Probablemente el exceso de oxígeno provenga de que se está cuantificando el oxígeno de la capa de  $\text{SiO}_2$ .

iii) Eléctrica

C-V

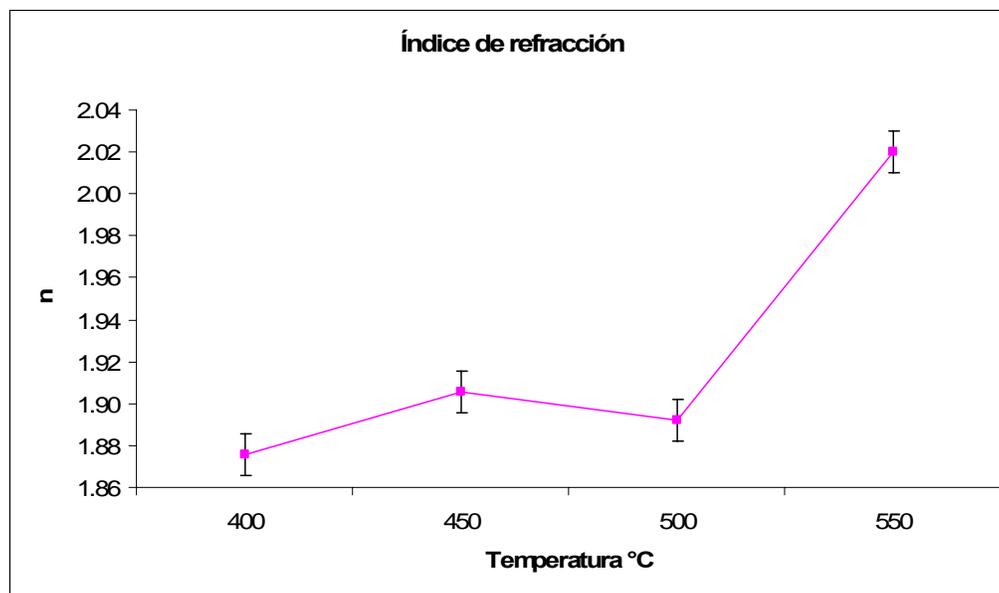


## Capítulo V: Resultados, análisis y discusión

Depósitos hechos con asistencia de vapor de agua DI

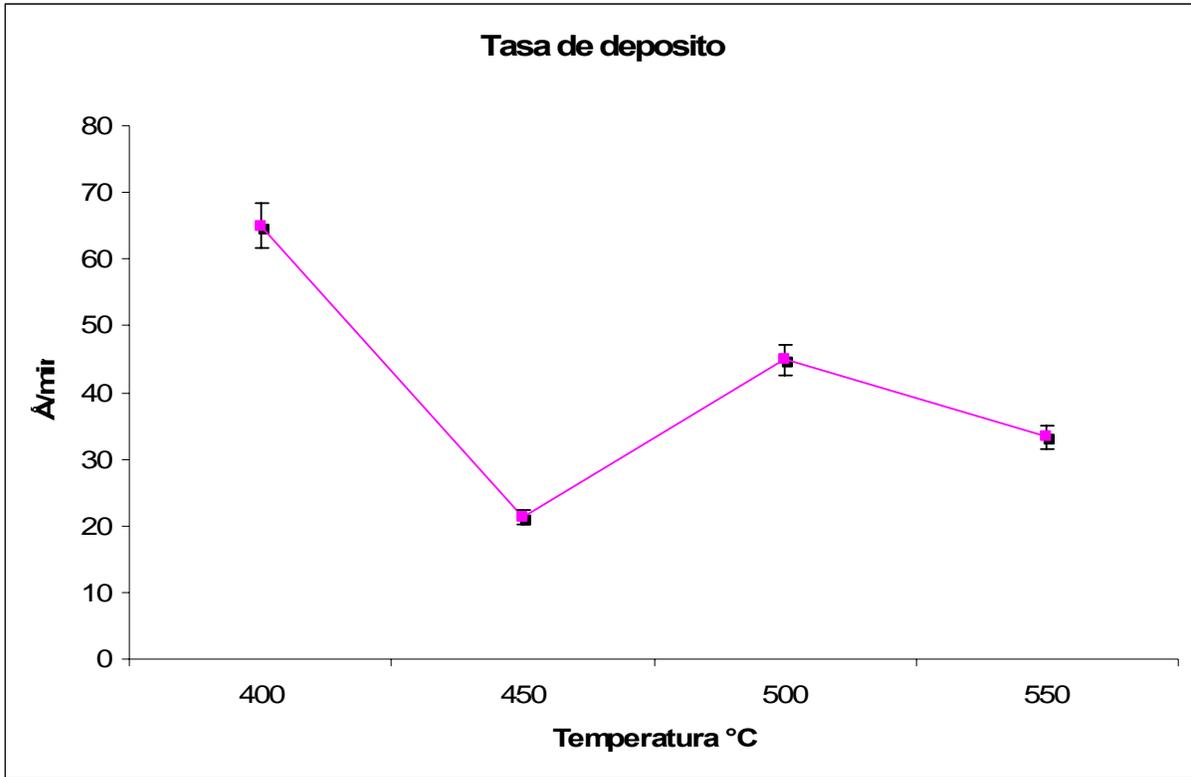
i) Óptica.

### Elipsometría



**Gráfica 5.1b**

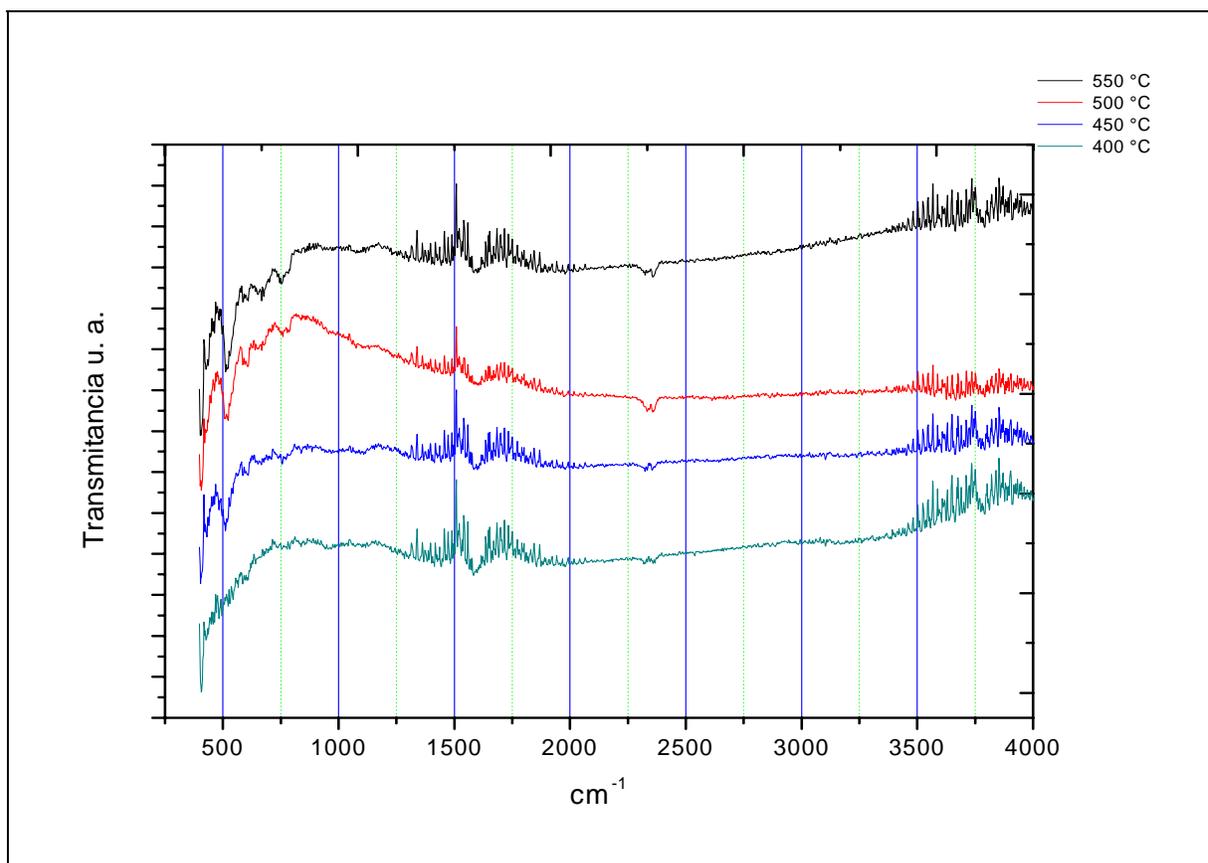
La figura 5.1b presenta la variación del índice de refracción de películas de óxido de hafnio en función de la temperatura de sustrato. Como puede observarse el índice de refracción aumenta, hasta llegar a un máximo de alrededor de 2.00, con el incremento de la temperatura. La variación en el índice es alta pues la diferencia entre el menor y el mayor es de 0.14. El mejor valor se obtiene a la temperatura de 550 °C. Probablemente a mayores temperaturas de sustrato se obtenga un material más denso debido a que a mayor energía térmica superficial se logren acomodos más íntimos de los átomos constituyentes del material, si es así esto se manifiesta en un mayor índice de refracción.



**Gráfica 5.2b**

La figura 5.2b presenta la variación de la tasa de crecimiento de películas de óxido de hafnio en función de la temperatura de sustrato. Como se puede observar la tasa de depósito es baja, con una tasa máxima de  $65 \text{ \AA}/\text{min}$ . para la temperatura de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , y tiende a bajar con el aumento de la temperatura.

## Espectroscopia infrarroja

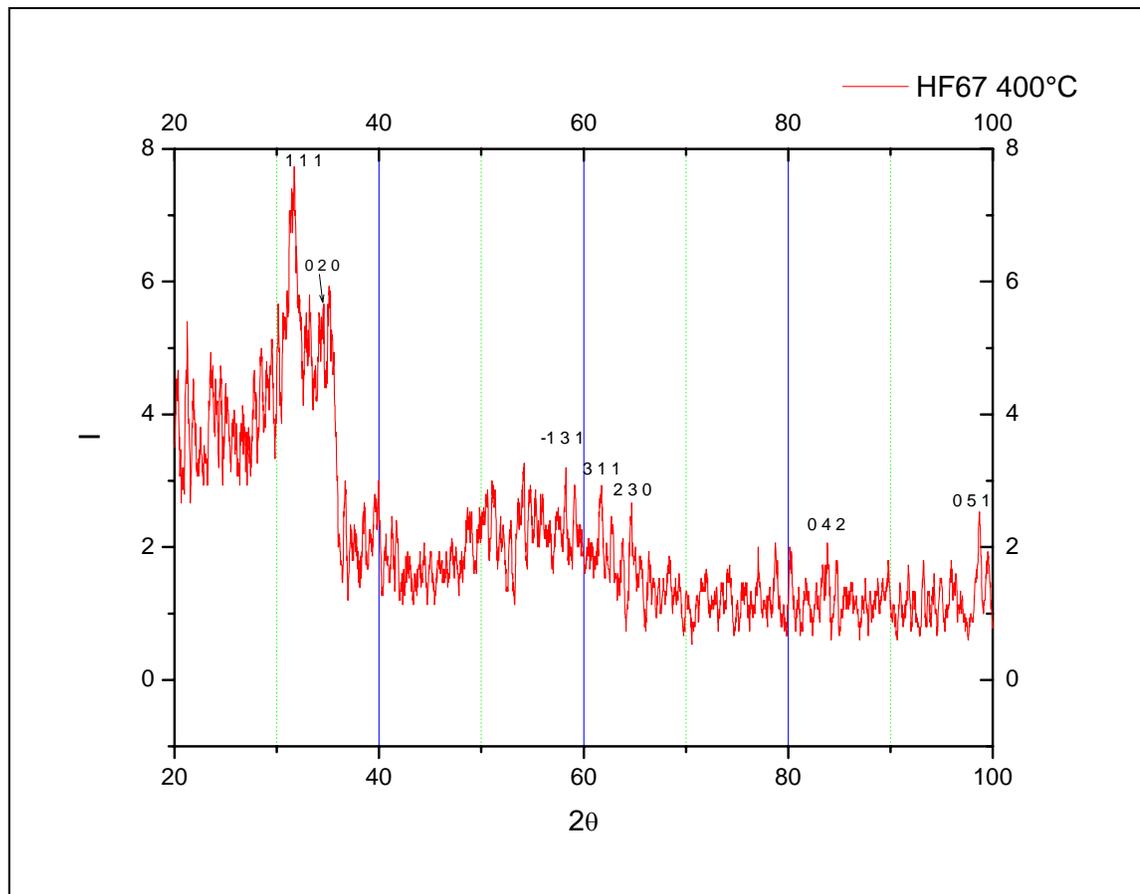


Gráfica 5.3

La figura 5.3b presentan los espectros de IR de películas de óxido de hafnio en función de la temperatura de sustrato. En estos espectros se ven intensas las bandas que corresponden a los enlaces Hf-O, excepto para la temperatura de 400 °C que no se ven definidas, en esta misma se ven un poco de O-H; en los otros espectros estas bandas no se ven. Lo que tampoco se observa en estos espectros son las bandas asociadas con carbonos.

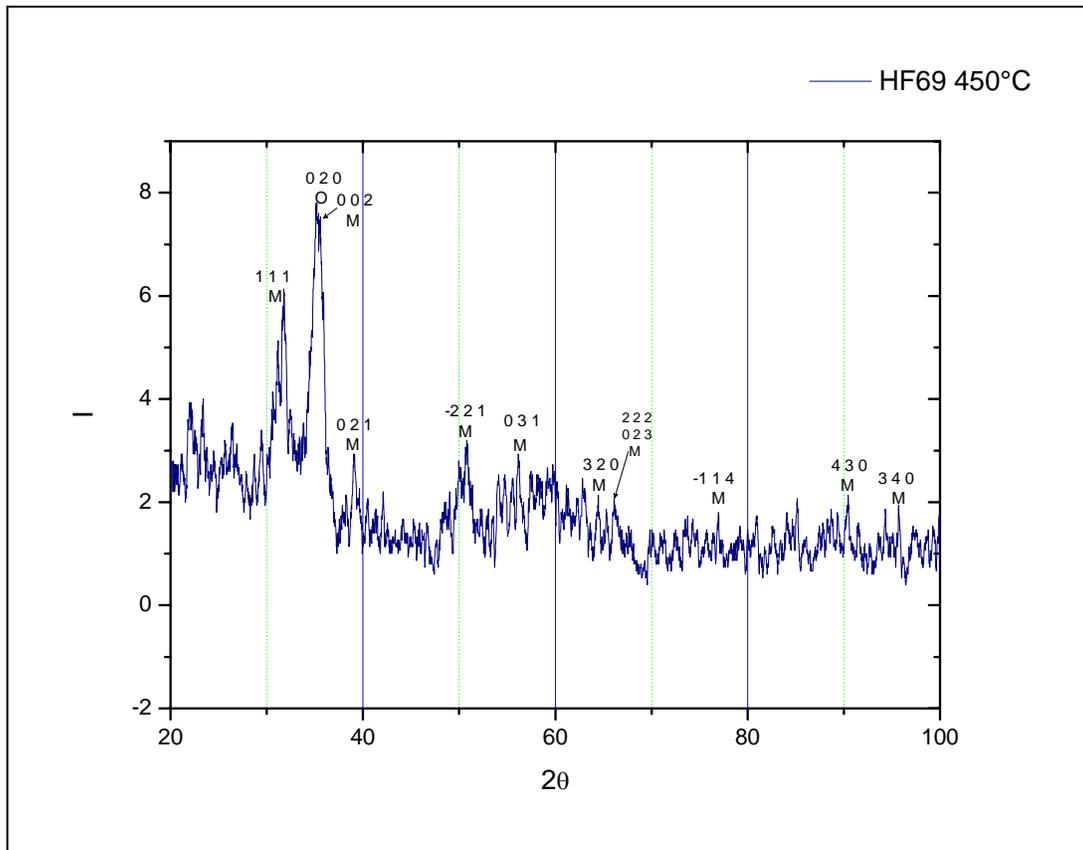
ii) *Estructural*

### Difracción de Rayos X



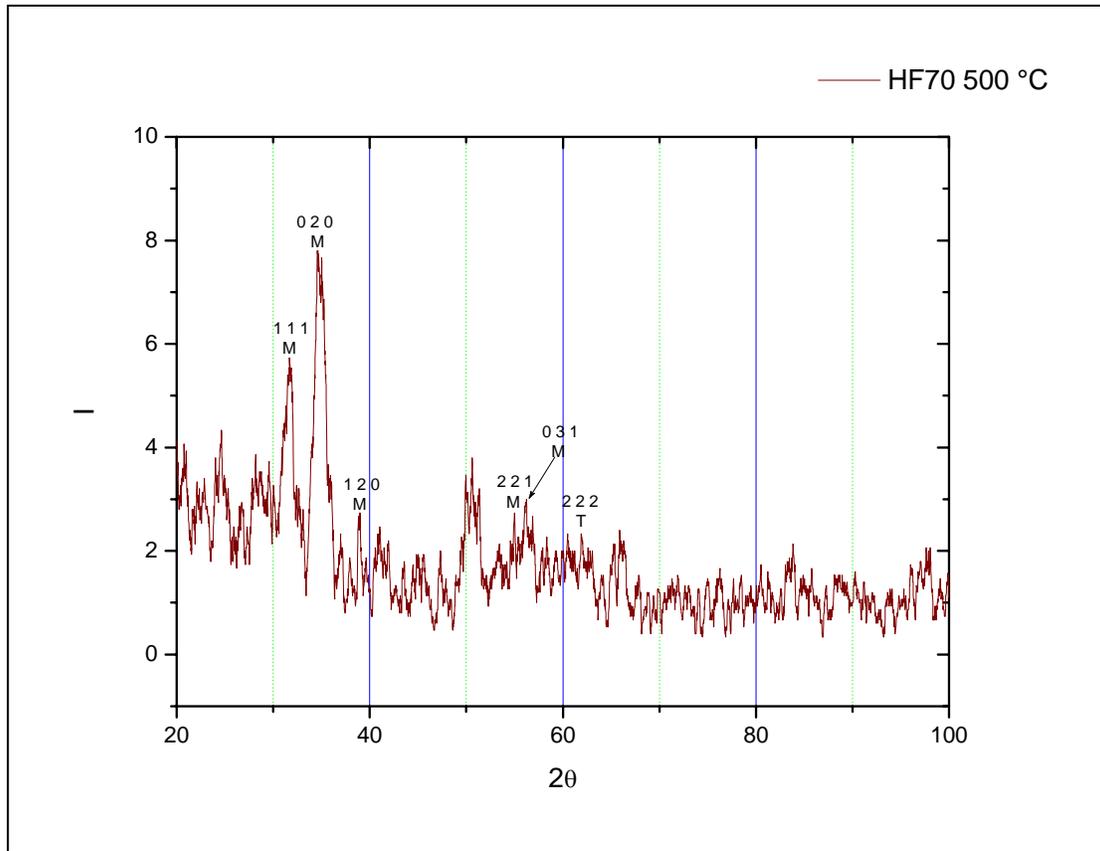
**Gráfica 5.4**

En este patrón de difracción se puede observar, aunque poco intensos, algunos planos correspondientes a la fase monoclinica. Por la intensidad de los picos vemos que la cristalinidad de la película es baja.



**Gráfica 5.5**

El patrón de difracción de rayos x es de una película de HfO<sub>2</sub> depositada a 450 °C. Se aprecian picos, poco intensos, que se han indexado y son de planos de la fase monoclinica a excepción del plano 0 2 0 de la fase ortorrómbica.



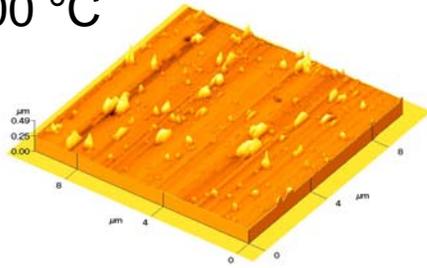
Gráfica 5.6

Los picos en este patrón de difracción no son altos, y los planos son correspondientes a la fase monoclinica y uno a la fase tetragonal.

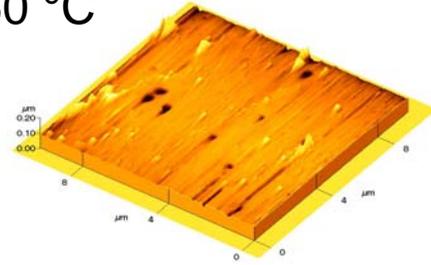
La gráfica muestra el patrón de difracción del  $\text{HfO}_2$  depositado a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , se tiene intensidad en los picos. Las fases identificadas son monoclinica, tetragonal y ortorrómbica.

# Microscopia de fuerza atómica

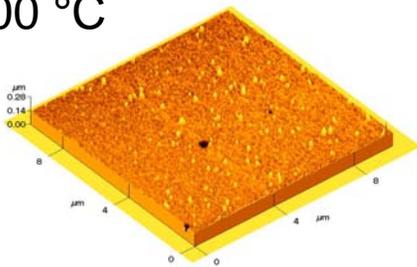
400 °C



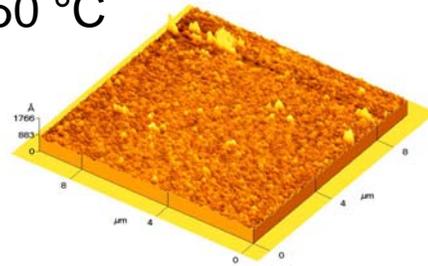
450 °C



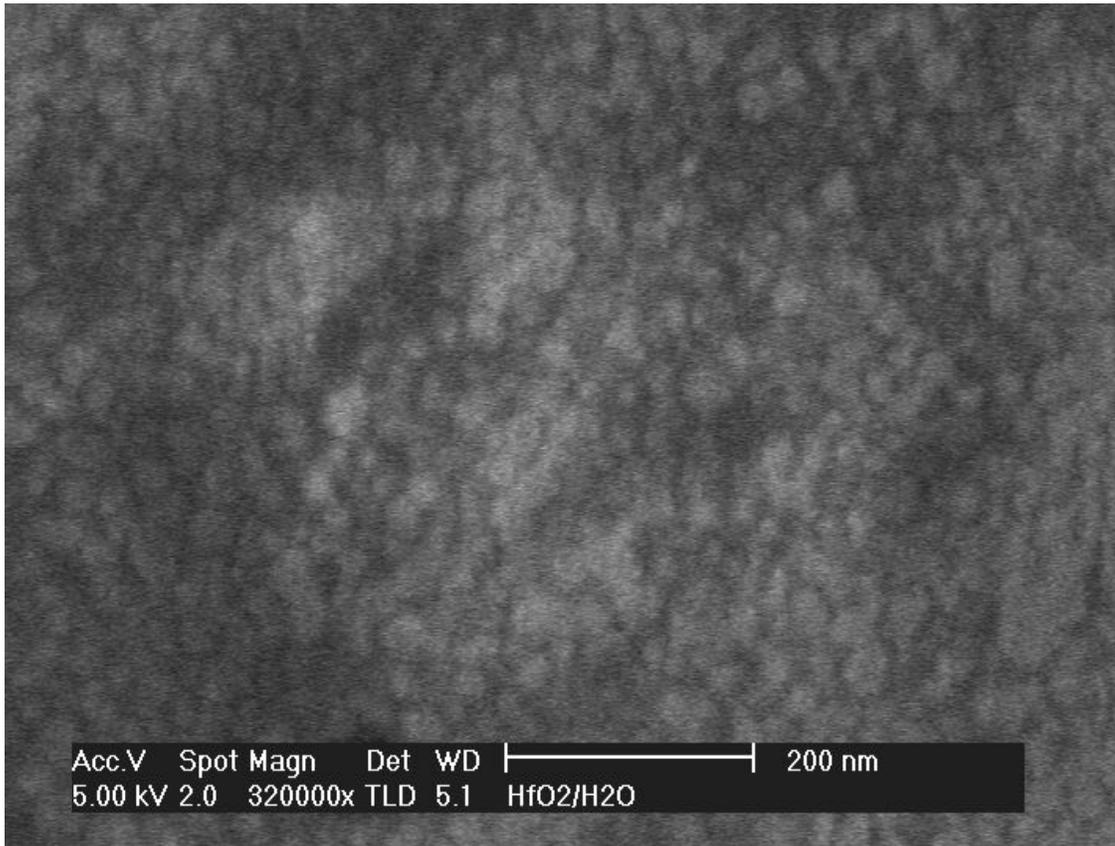
500 °C



550 °C

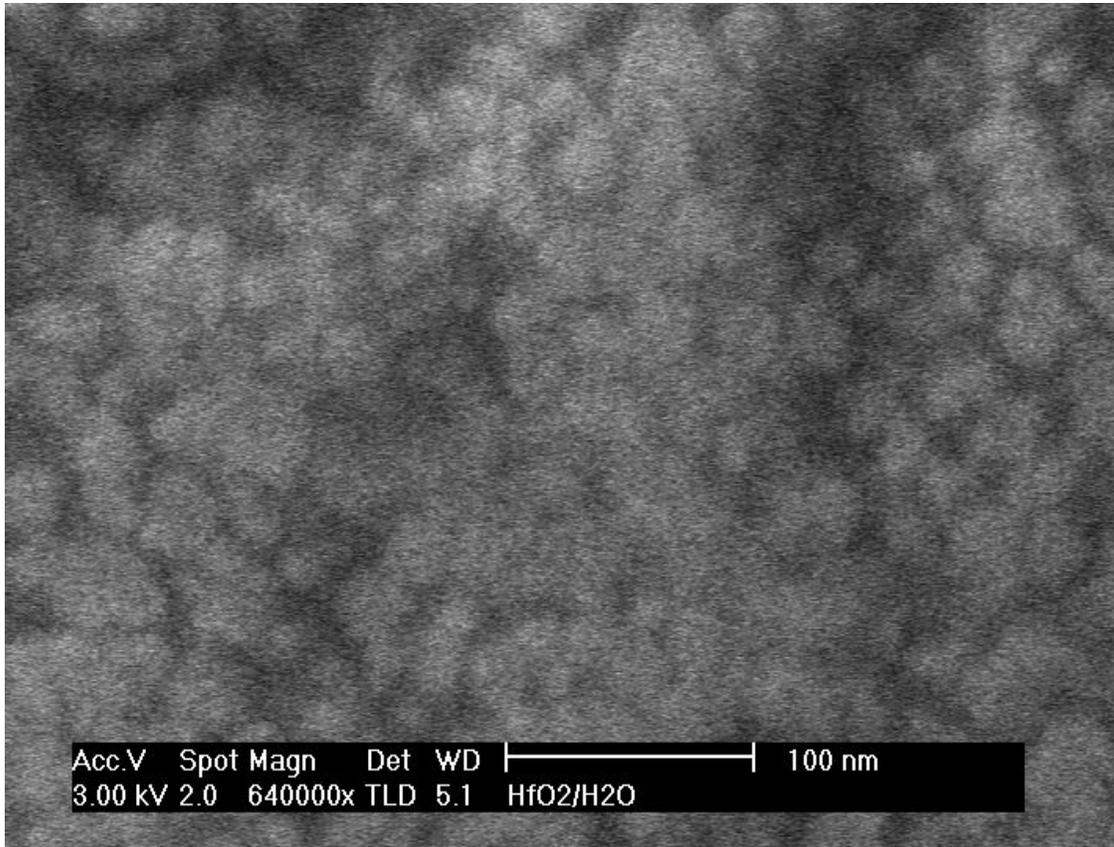


## Microscopia electrónica de barrido



**Figura 5.1**

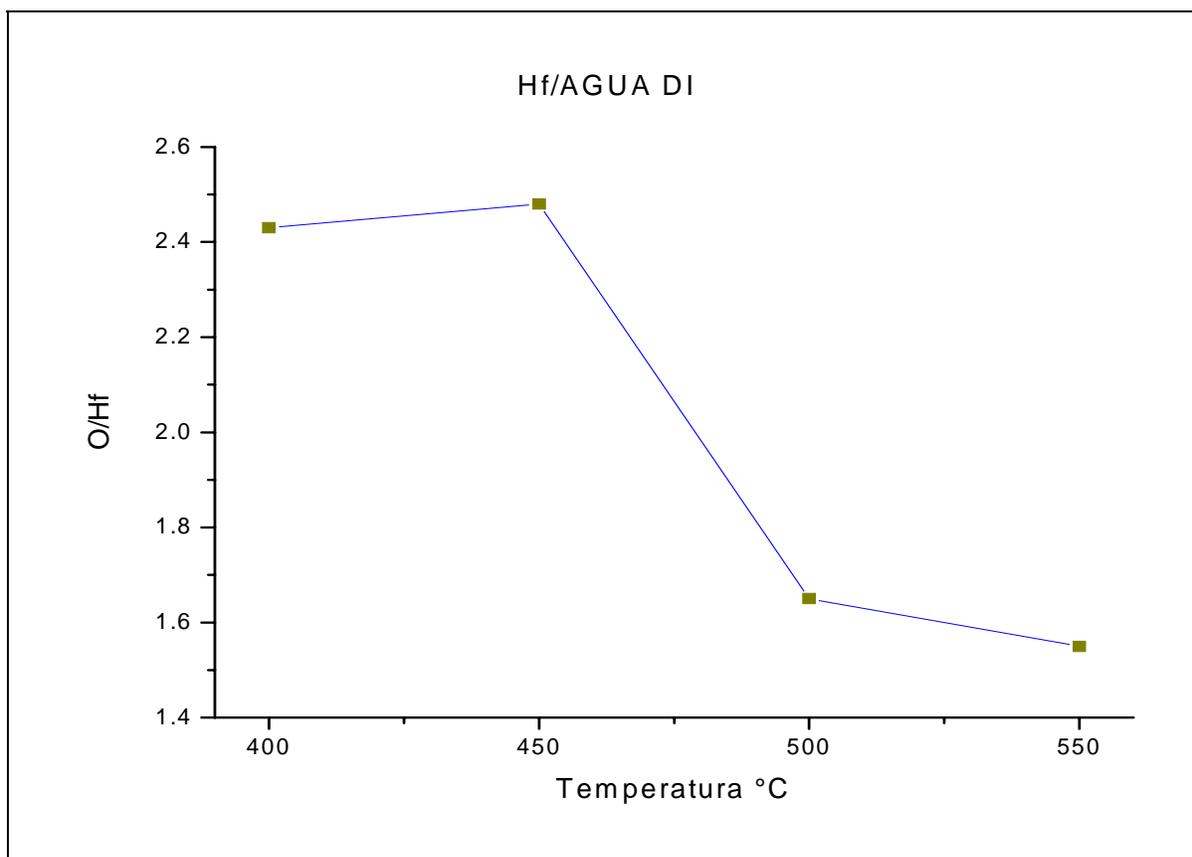
En esta micrografía fue tomada a una muestra depositada a 550°C, se puede observar una textura granular.



**Figura 5.2**

Esta micrografía fue tomada a la misma muestra de la anterior micrografía, con más acercamiento, la textura granular es notoria. El tamaño de los granos se estima que es de alrededor de 40-50 nm.

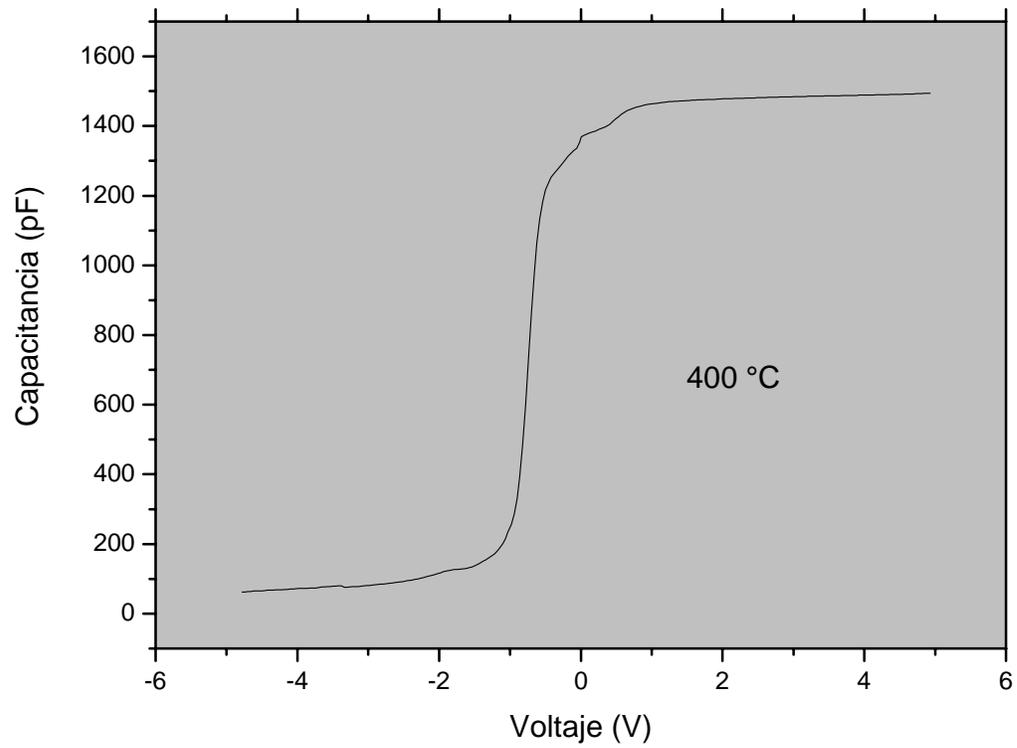
## Espectroscopia de rayos x dispersados



Gráfica 5.7

iii) Eléctrica

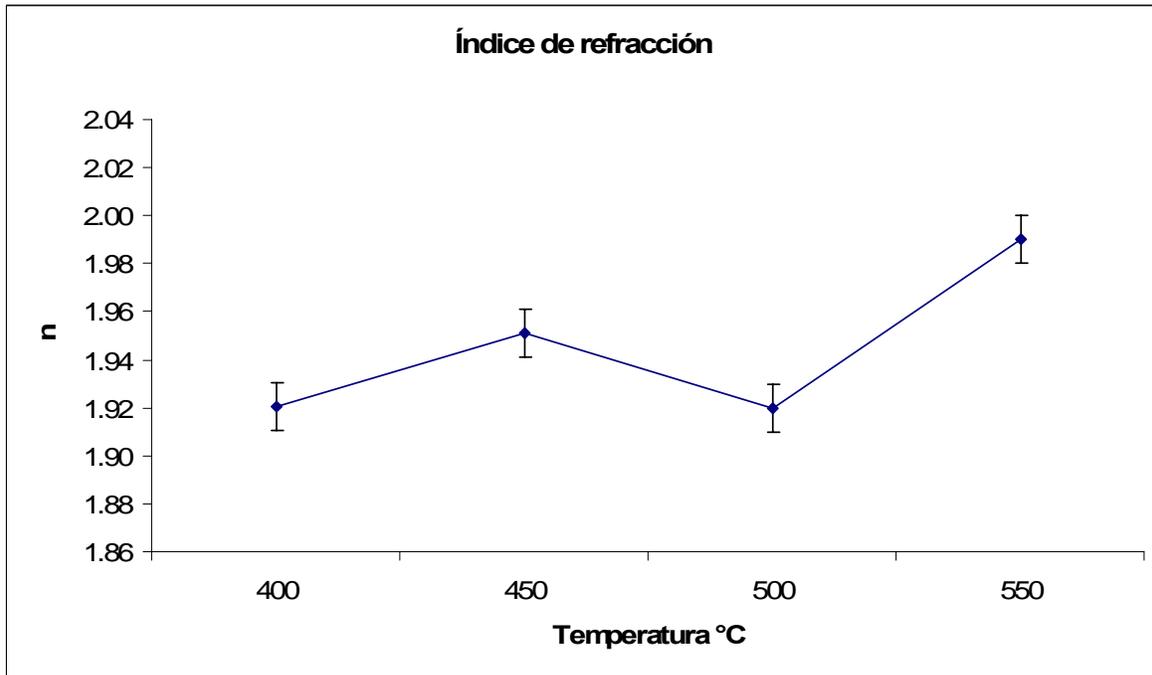
**Medidas C-V**



## Depósitos hechos sin asistencia de vapor de agua

i) Óptica.

### Elipsometría



Gráfica 5.1

En la figura 5.1 se presenta la variación del índice de refracción en función de las temperaturas de depósito. En este caso de películas depositadas sin la asistencia de agua, el índice de refracción aumenta con la temperatura, aunque de forma lenta pues la diferencia entre el valor más bajo y el más alto es de apenas 0.07. Este índice obtenido es comparable con el índice obtenido por otras técnicas de depósito que es de 2.00.

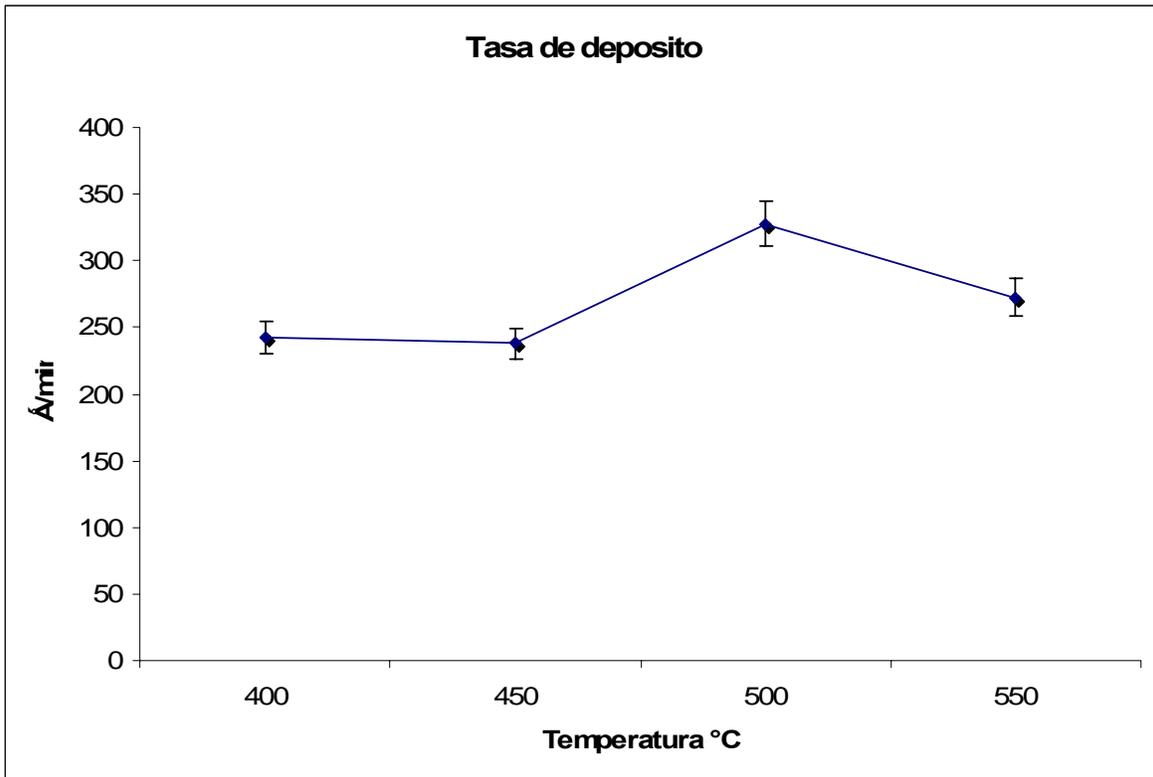
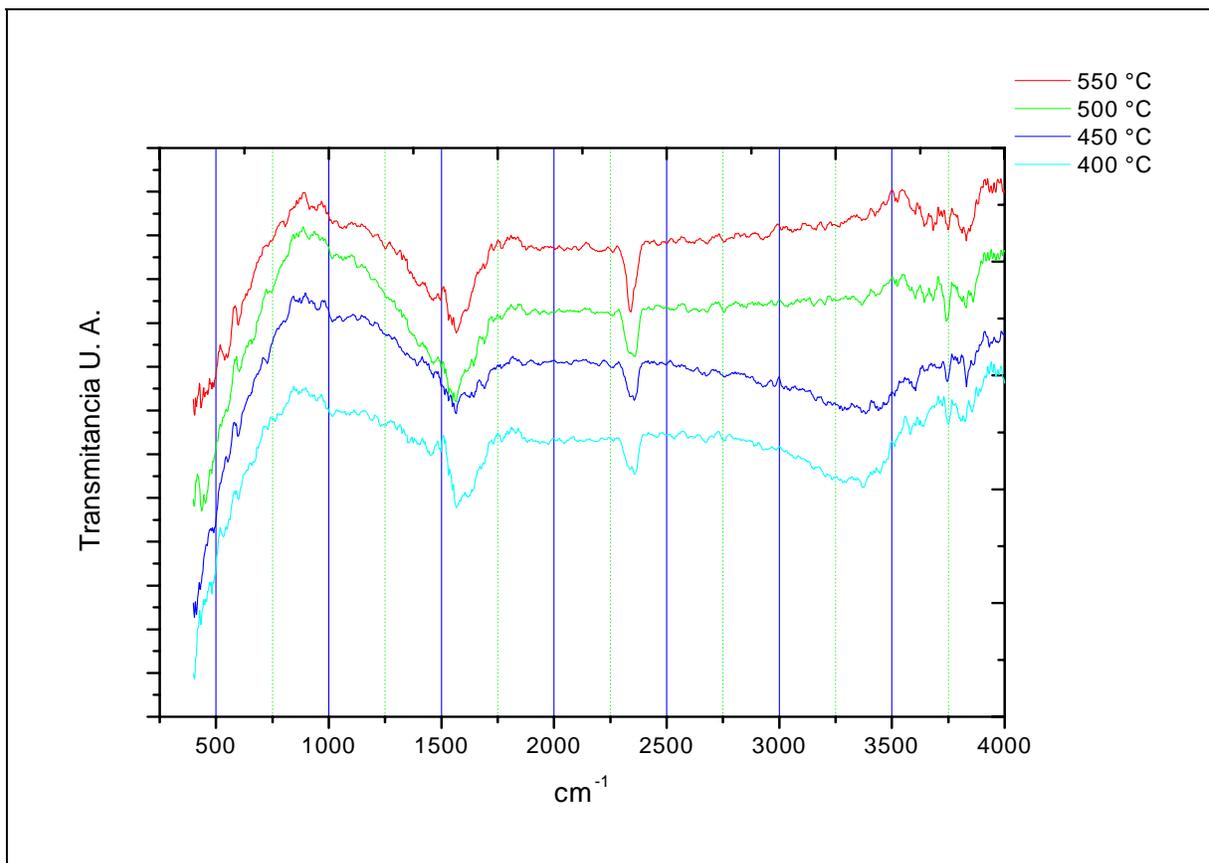


Figura 5.2

La figura 5.2 muestra el comportamiento de la tasa de crecimiento de las películas de  $\text{HfO}_2$  a medida que aumenta la temperatura de depósito. La tasa de depósito obtenida en estas condiciones es alta y aumenta con la temperatura, teniendo el valor más alto para la temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . Se espera que a mayores temperaturas de sustrato haya una mayor descomposición de los precursores y se propicie una mayor formación del óxido en cuestión.

## Espectroscopia infrarroja



**Gráfica 5.3**

En la figura 5.3 se presentan los espectros de las mediciones de IR en función de las temperaturas del sustrato durante el crecimiento de las películas de óxido de hafnio. Aquí se puede observar que las bandas correspondientes a los enlaces Hf-O, no están definidas en ninguno de los cuatro espectros. En la región de los 3500  $\text{cm}^{-1}$  destaca la gran cantidad de enlaces O-H, particularmente en los espectros que corresponden a las temperaturas de 450 y 500 °C. Como se verá más adelante, esto se debe principalmente a la ausencia del vapor de agua durante el crecimiento.

ii) *Estructural*

**Difracción de Rayos X**

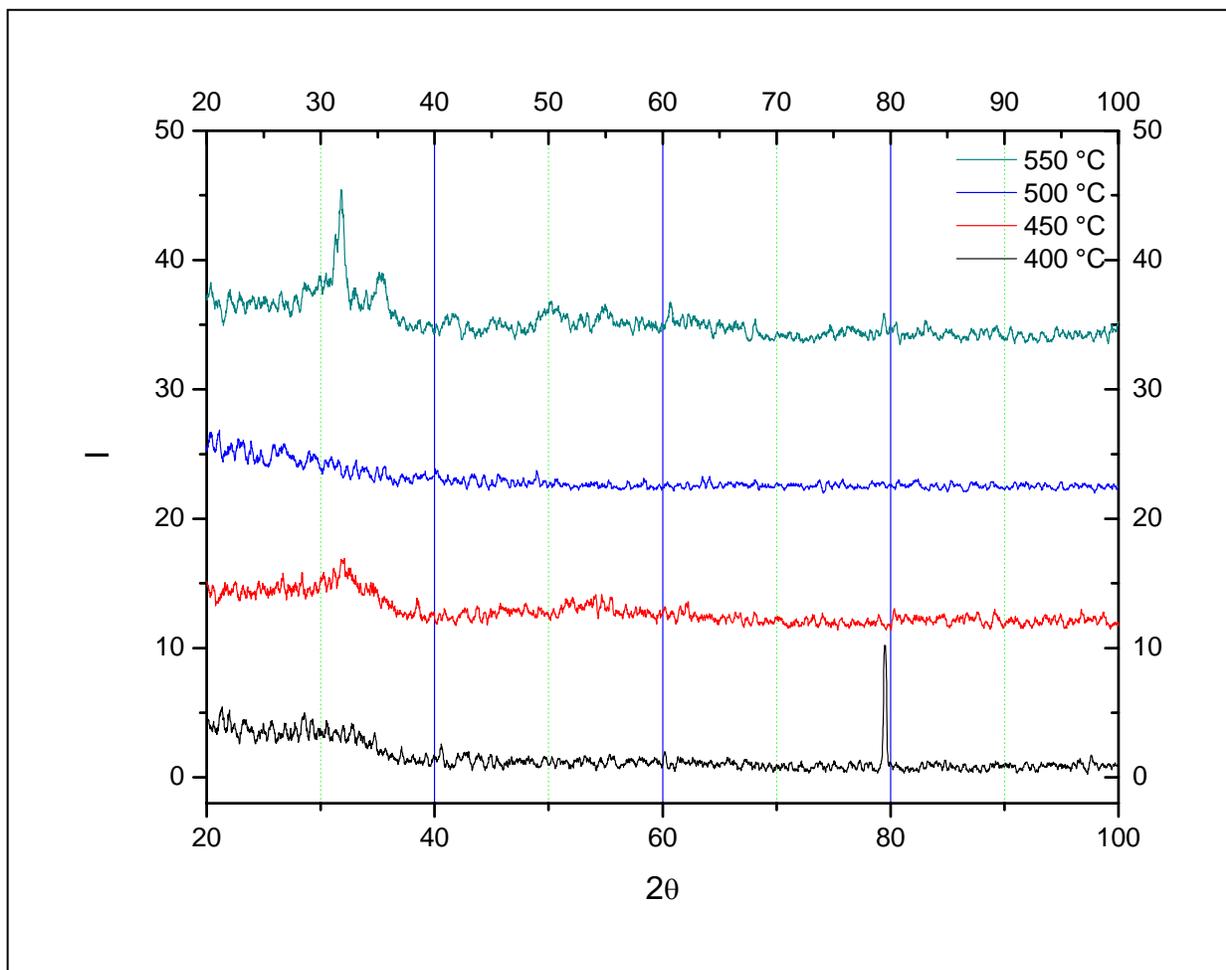


Figura 5.4

En la figura 5.4 se muestran los difractogramas de las películas de óxido de hafnio en función de las cuatro temperaturas de depósito usadas. Se puede apreciar que el único caso donde se observan picos indicando cristalinidad es para la temperatura de 550 °C. A continuación se muestra el patrón de difracción de 550 °C indexado. Para temperaturas menores a la citada el material es predominantemente amorfo. Este resultado es de

esperarse ya que para mayores temperaturas hay mayor energía superficial en el sustrato lo que conduce a acomodados y reacomodos de los átomos y/o moléculas constituyentes del óxido con lo cual se favorece el crecimiento de cristales, lo cual se manifiesta como picos en los difractogramas.

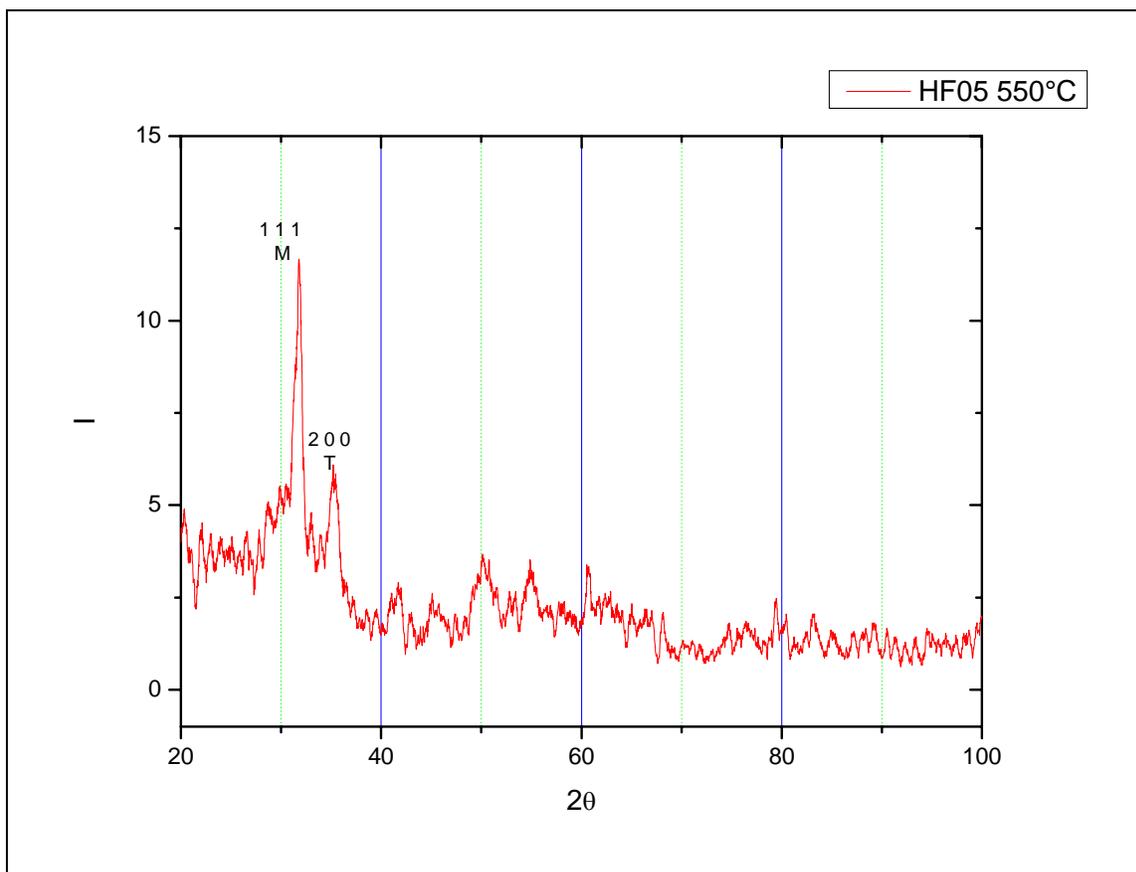


Figura 5.4b

Los picos que aparecen corresponden a las direcciones (1 1 1) de la fase monoclinica del  $\text{HfO}_2$  y la dirección (2 0 0) de la fase tetragonal del mismo material.

## Microscopia de fuerza atómica

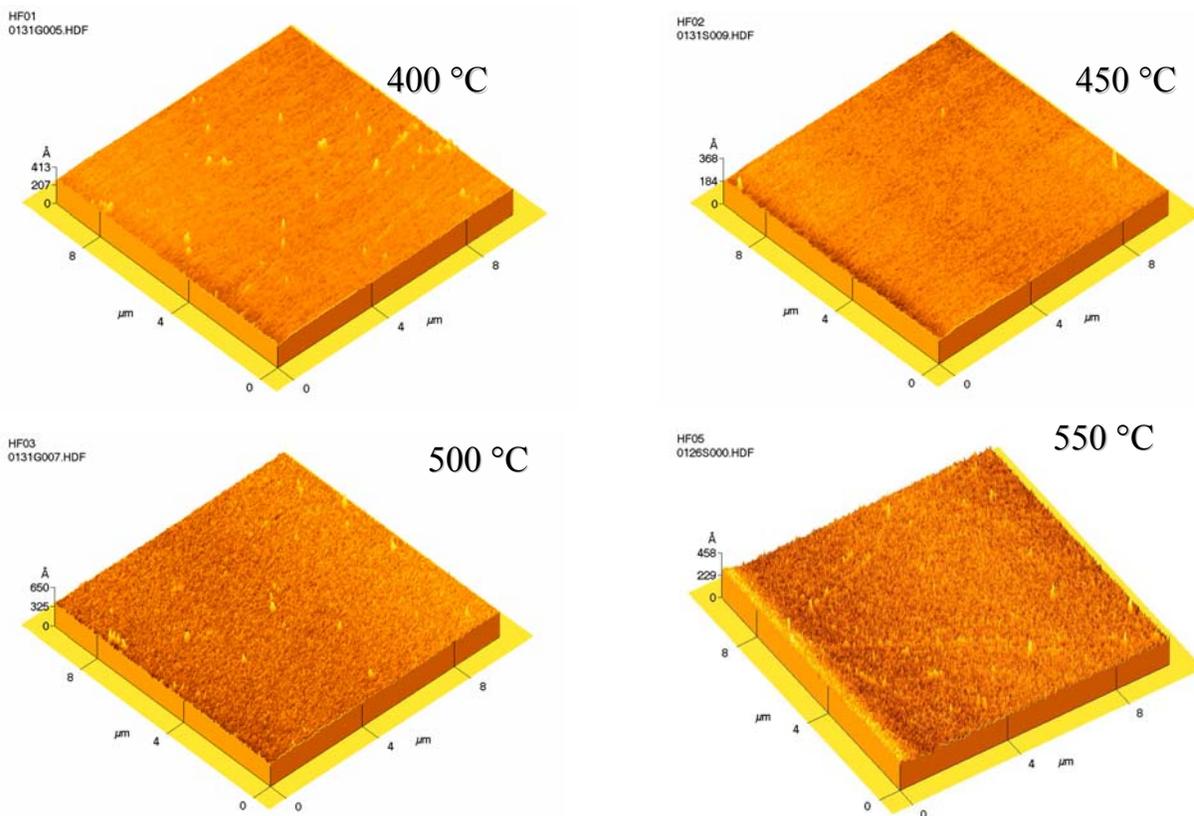
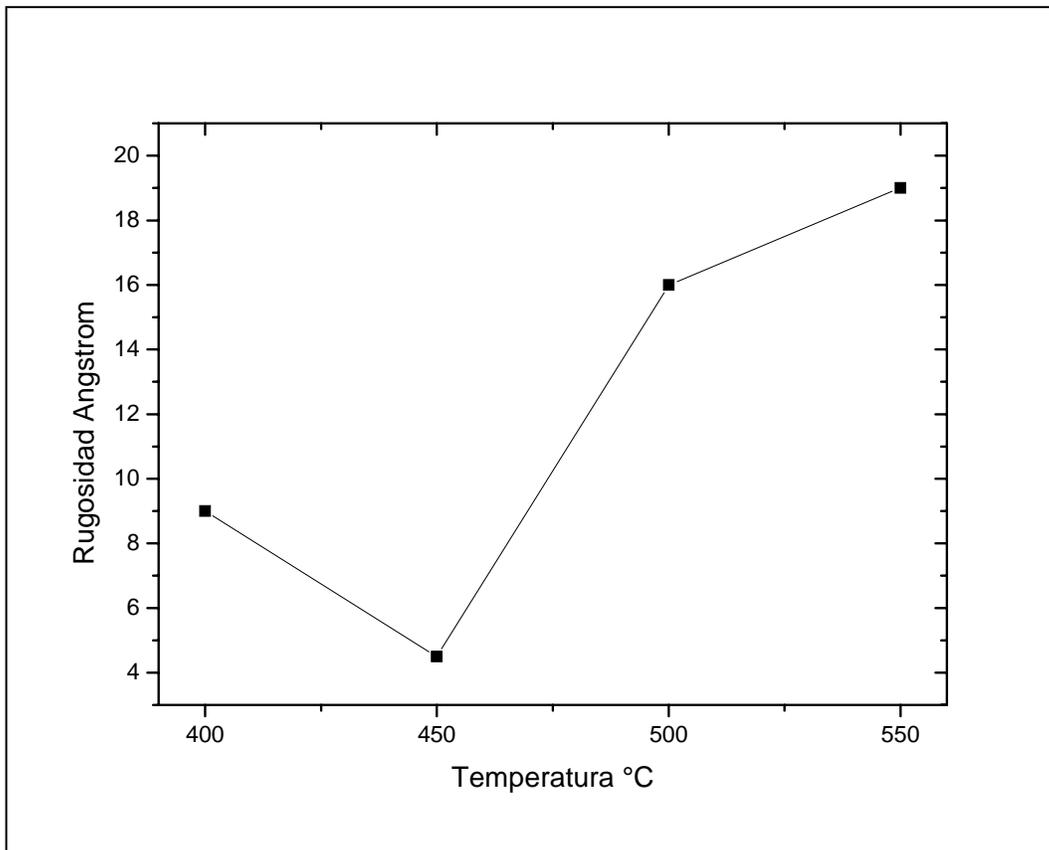


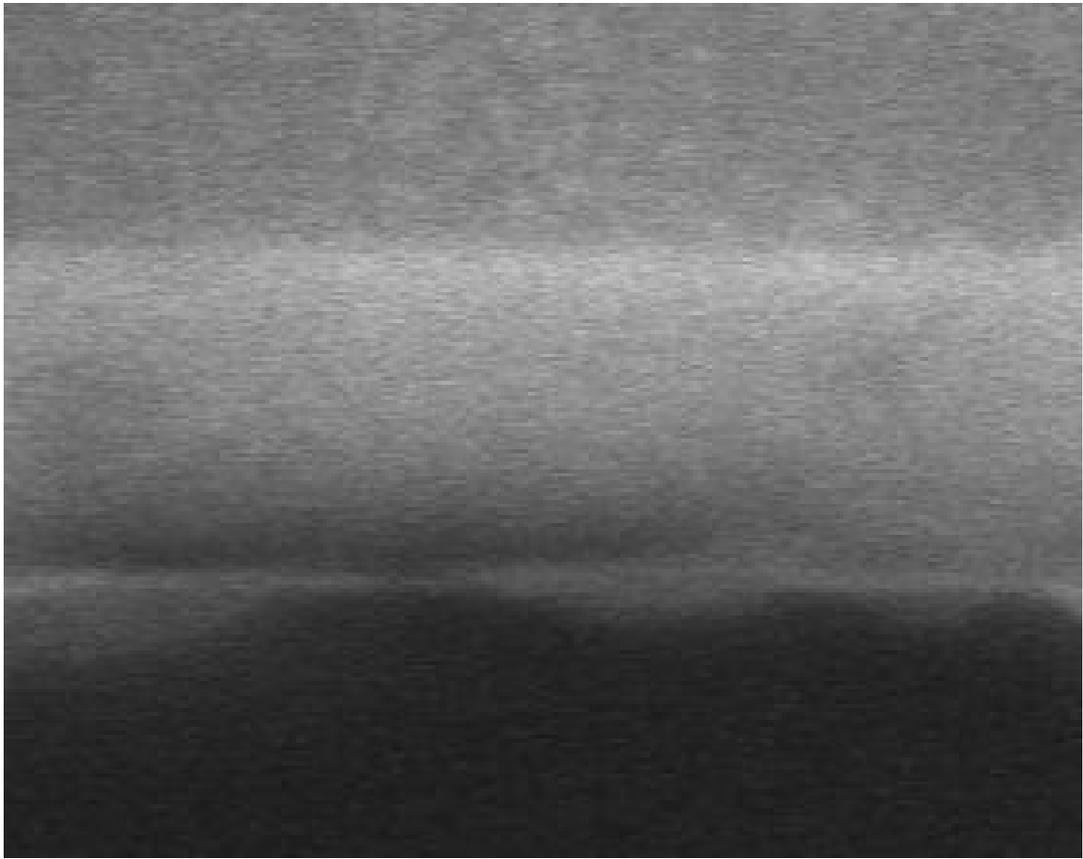
Figura 5.5

La figura 5.5 exhibe la morfología superficial de las películas de óxido de hafnio como función de las temperaturas de depósito. Estas imágenes son obtenidas mediante AFM. Aquí es posible observar superficies muy planas con valores muy bajos de rugosidad, los cuales varían entre 5 y 20 Å . Se puede observar un ligero aumento de la rugosidad con el aumento de la temperatura de substrato (ver figura 5.6).

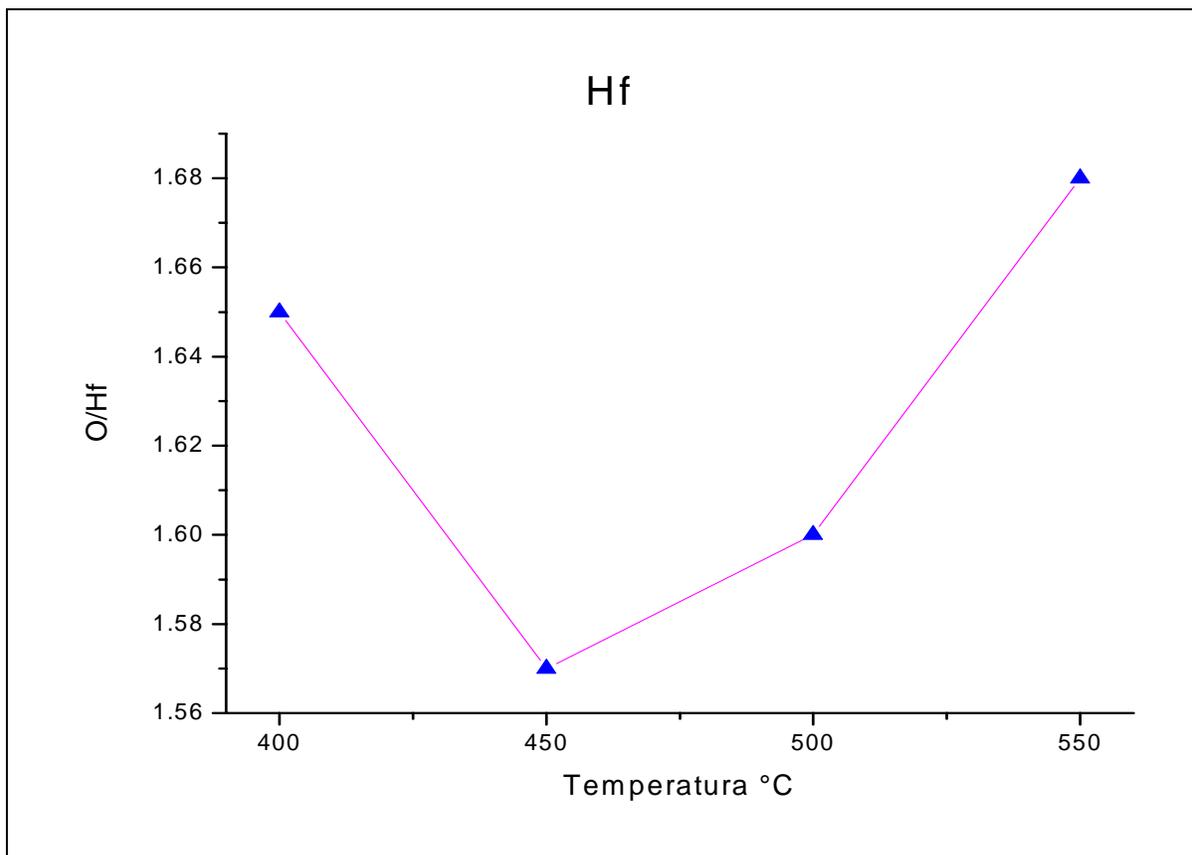


**Gráfica 5.5**

En la figura 5.6 se muestra el comportamiento de la rugosidad RMS, los valores más bajos generalmente fueron para la temperatura de 450 °C, para las películas depositadas a 550 °C se tienen los valores ligeramente mayores de la rugosidad, sin embargo, menores que 20 Å.

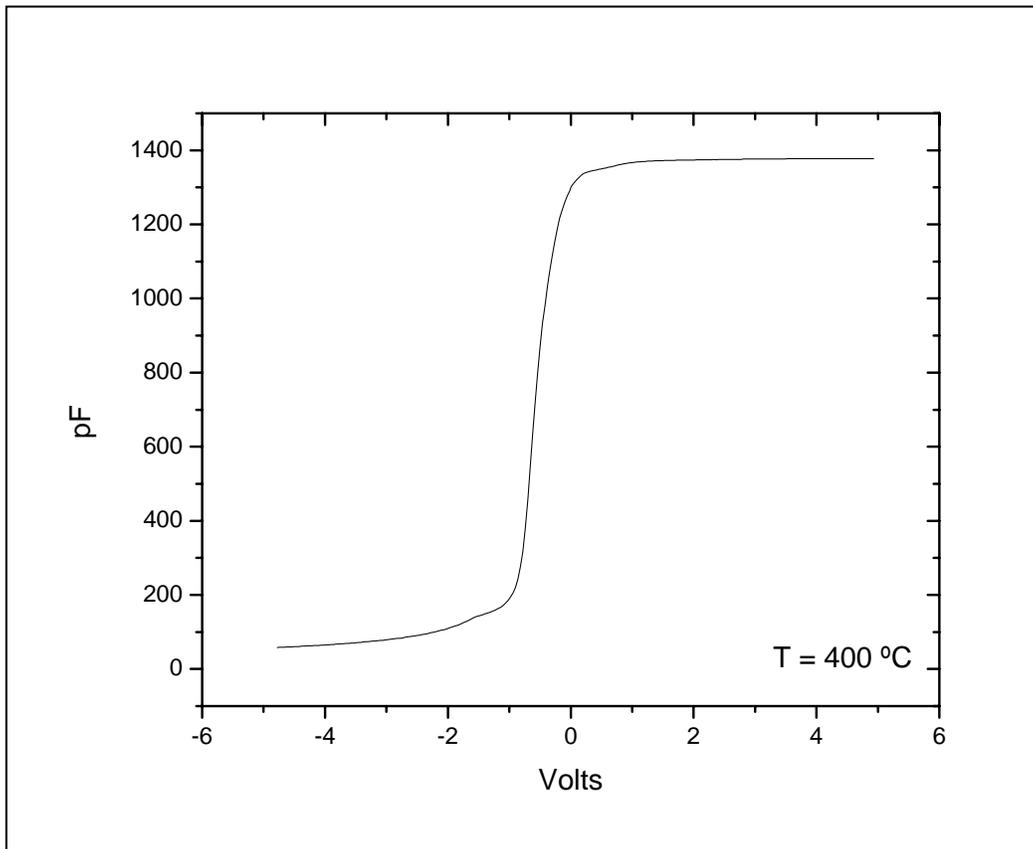


EDS



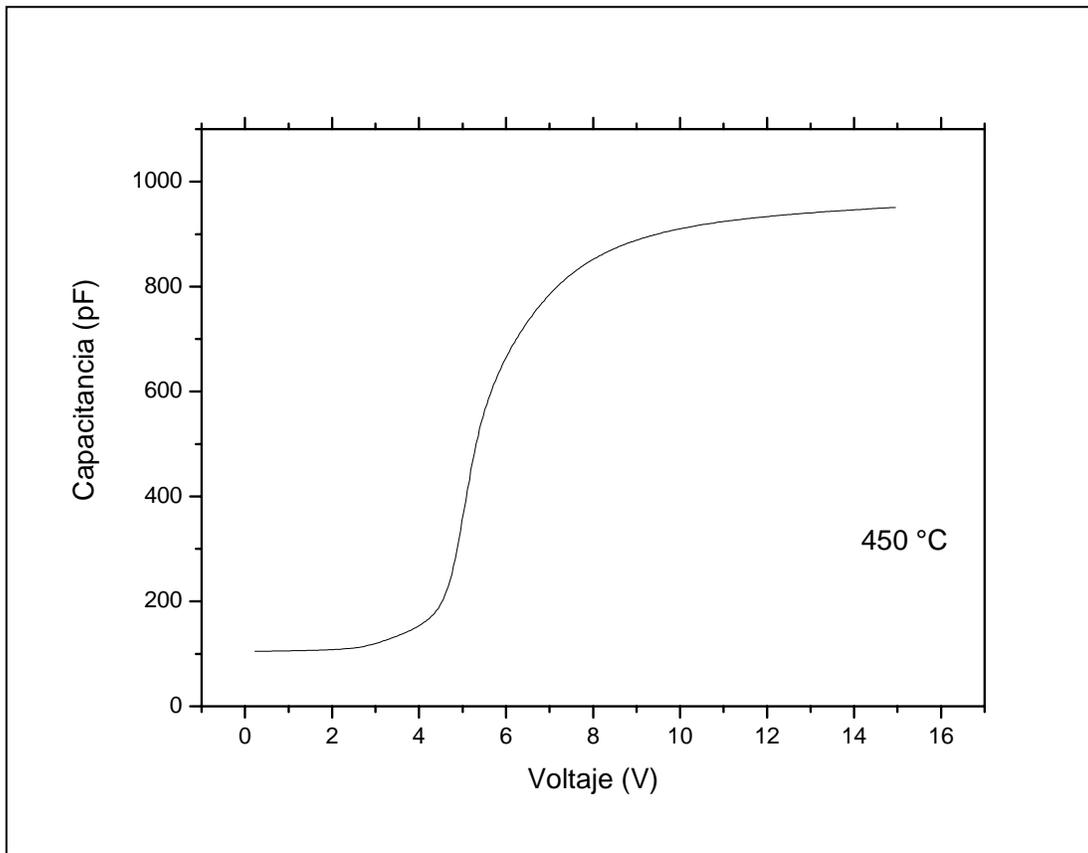
iii) *Eléctrica*

**C-V**



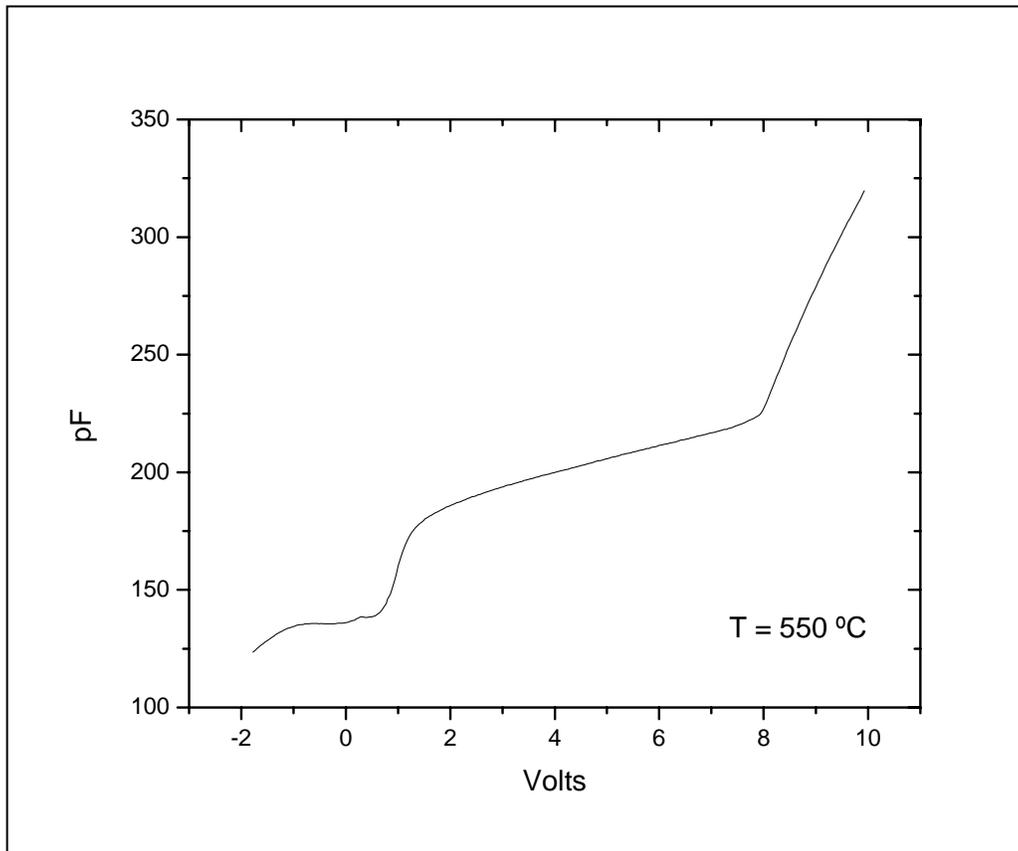
**Gráfica 5.6**

En la figura 5.7 se muestra el comportamiento eléctrico de una muestra de óxido de hafnio depositada a 450 °C. Aquí se muestra la curva C-V, la zona de acumulación es prácticamente plana y tiene un valor en la capacitancia cercana a 1400 pF. La parte de la curva que corresponde a la agotación está centrada vecina al cero y es casi vertical. En cuanto a la zona de inversión tiene cierta pendiente y esta un poco deformada.



**Gráfica 5.7**

La figura 5.8 muestra la curva C-V para una película de HfO<sub>2</sub> depositada a una temperatura de 450 °C, la parte de la curva que corresponde a acumulación no es plana, tiene pendiente y está deformada; la curva está corrida hacia la parte positiva. La capacitancia es menor a 1000 pF.



**Gráfica 5.8**

La figura 5.9 muestra la curva C-V para una película de HfO<sub>2</sub> depositada a una temperatura de 550 °C, La gráfica muestra una curva C-V muy deformada, las películas depositadas a temperaturas de 500 y 550 °C tienen la característica de tener curvas C-V deformadas.

En cuanto a I-V la calidad es baja  $< 0.2$  MV/cm y no se obtuvieron graficas de las curvas I-

V. Haciendo un resumen de las propiedades de las películas de  $\text{HfO}_2$  depositadas sin asistencia de vapor de agua se tiene que:

- ⊕ Índice cercano a 2.0
- ⊕ Tasa de deposito alta
- ⊕ Son amorfas
- ⊕ Baja rugosidad
- ⊕ Constante dieléctrica 13.2
- ⊕ Baja calidad en I-V

## Conclusiones

El objetivo de este trabajo fue el de sintetizar películas delgadas de  $\text{HfO}_2$  por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y caracterizar sus propiedades ópticas, estructurales y eléctricas. Las propiedades obtenidas en estas películas delgadas son muy interesantes pues aunque la técnica es relativamente sencilla, ya que no utiliza unidades de vacío, los resultados son comparables con los obtenidos por otras técnicas más complicadas, refinadas y costosas.

Las características más sobresalientes, en general, las obtuvieron las películas depositadas con la asistencia de vapor de agua deionizada. Pues aunque tienen la tasa de depósito más baja, de  $50 \text{ \AA}/\text{min.}$ , su índice de refracción es de 1.94 que es comparable con el índice de las otras dos condiciones que es de 2.10 para las hechas solamente con  $\text{Hf}(\text{acac})$  y 1.95 para las depositadas con la adición de TSA (Trimetil Silil Azida,  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{Si}$ ). Los espectros infrarrojos de las películas depositadas con vapor de agua, presentan menos bandas asociadas con carbonos, bandas definidas en donde se ubican los enlaces  $\text{Hf-O}$  y menos intensas las bandas asociadas con  $\text{O-H}$ , que las hechas con las otras dos condiciones.

En la parte estructural, las películas hechas con vapor de agua DI tienden a cristalizarse con el aumento de la temperatura, y tienen rugosidades del orden de  $70 \text{ \AA}$  RMS. En comparación de las depositadas sólo con  $\text{Hf}(\text{acac})$  y con TSA, que tienden a ser amorfas y presentan una rugosidad RMS de  $10 \text{ \AA}$  y  $7 \text{ \AA}$  respectivamente.

En cuanto a la parte eléctrica, las películas depositadas con la asistencia de vapor de agua presentan campos de rompimiento entre  $0.4\text{-}0.6 \text{ MV/cm.}$  y una constante dieléctrica de 15, mientras que las hechas solo con  $\text{Hf}(\text{acac})$  tienen un campo de rompimiento menor a  $0.4 \text{ MV/cm.}$  y una constante de 13.25. Las películas a las que se les agregó TSA obtuvieron un campo de rompimiento menor a  $0.2 \text{ MV/cm.}$  y una constante dieléctrica de 14.5.

En ninguna de las tres condiciones de depósito se pudieron medir los estados de interfaz. Esto nos muestra que las características eléctricas de las películas de  $\text{HfO}_2$  depositadas con estas tres condiciones, en este sentido, no son muy buenas, en parte esto se debe a la capa de  $\text{SiO}_2$  térmico que se forma entre el Si-c y el  $\text{HfO}_2$  llega a medir alrededor de  $100 \text{ \AA}$ . Este problema lo presentan aún las películas depositadas por técnicas sofisticadas como ALE, depósito por capas atómicas. El problema es que este material ( $\text{SiO}_2$ ) es un material también dieléctrico, lo que hace que se tengan dos capacitores en serie al hacer una estructura MOS,

lo cual baja la constante dieléctrica. Además como no es de buena calidad, su capacidad de pasivación es muy inferior a la del SiO<sub>2</sub> de buena calidad.

También, se mostró que la técnica de *Rocío Pirolítico*, además de sencilla y relativamente económica, fue capaz de producir películas de alta calidad con los requerimientos adecuados para su aplicación como un material con buenas propiedades de aislamiento eléctrico. Las películas depositadas poseen buena adherencia a los sustratos utilizados, con espesor uniforme y homogeneidad en sus propiedades dieléctricas.

Finalmente, se puede concluir, con base en los resultados arriba expuestos, que la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico ha producido materiales de alta calidad en sus propiedades estructurales, de composición elemental, topografía superficial, ópticas y eléctricas. Y por vez primera se presentan los conocimientos generados por esta investigación ( en películas de HfO<sub>2</sub> depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico). Después de lo cual se concluye que se ha cumplido con los objetivos planteados al inicio de este trabajo.

### **Recomendaciones y sugerencias para trabajo futuro.**

La investigación realizada en este trabajo es sólo el inicio en la búsqueda de un conocimiento profundo de las propiedades de los materiales sintetizados. Los resultados obtenidos son muy valiosos, sin embargo, para entenderlos mejor se requiere mayor investigación. Se recomienda para un trabajo futuro, considerar la variación de parámetros de preparación, en la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, que tienen influencia sobre las propiedades del material, tales como:

Distancia entre la boquilla y el sustrato.

Tipo de gas portador (oxígeno, nitrógeno, argón, etc.).

Tipos de sustratos (sólo se usó silicio).

Tratamientos térmicos posteriores al depósito (los cuales podrían influir notablemente sobre las características del material).

flujo de gas portador.

Tipos de solventes (agua, acetona, iso-propanol, metanol, benceno, tolueno, etc.).

Reactivos químicos de partida (acetatos, nitratos, etóxidos, butóxidos, etc.).

Gasto de solución de rocío.

Molaridad y acidez de las soluciones.

Para controlar la capa de  $\text{SiO}_2$  formada entre el Si y el  $\text{HfO}_2$  se podría utilizar un flujo simultáneo de amonía durante el depósito, pues en el caso de otros materiales como el óxido de aluminio depositado también por rocío pirolítico ultrasónico, han mejorado significativamente sus propiedades eléctricas.

El hecho de plantear concientemente el trabajo a futuro arriba escrito indica que la investigación desarrollada en esta tesis, no es un trabajo aislado ni intrascendente, sino el inicio de una promisoría línea de investigación. Además de que los resultados obtenidos son una motivación para proseguir con esta investigación.