

Universidad Autónoma de Baja California

Instituto de Ingeniería

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



*“Propiedades de estructuras metal-aislante-semiconductor
que contienen nanopartículas de silicio”*

TESIS

Que para obtener el grado de:

Doctor en Ingeniería

Presenta

Mario Alberto Curiel Alvarez

Director

Dr. Nicola Radnev Nedev

Co-Director

Dr. Benjamin Valdez Salas

Contenido

Agradecimientos

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Justificación	1
1.2 Objetivos	3
Capítulo 2: Marco Teórico	5
2.1 Materiales Semiconductores	5
2.1.1 Propiedades y Estructura del Silicio	6
2.1.2 Modelo de bandas de energía	8
2.1.3 Portadores de carga en los semiconductores: Impurezas	12
2.2 Nanotecnología y Materiales Nanoestructurados	15
2.2.1 Nanotecnología	15
2.2.2 Materiales Nanoestructurados	16
2.2.3 Nanopartículas de silicio: Aplicaciones	17
2.2.4 Películas Delgadas	18
2.3 Formación de Capas Delgadas Dieléctricas y Semiconductoras	18
2.3.1 Antecedentes	19
2.3.2 Técnicas de Fabricación	20
2.3.3 Fotolitografía	21
2.3.4 Oxidación térmica	21
2.3.5 Implantación de iones	23
2.3.6 Deposición de Películas: PVD y CVD	24
2.3.7 Recocido Térmico	26
2.4 Dispositivos MOS: Física y Tecnología	26
2.4.1 Capacitor MOS	27
2.4.2 MOSFET	30
2.4.3 Dispositivos de Memoria con Si NCs	33
2.5 Técnicas de Caracterización Microestructural de Superficie y Películas Delgadas	36

2.5.1	Análisis de Superficie	36
2.5.2	Microscopio de Barrido Electrónico (SEM)	37
2.5.3	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	38
2.5.4	Espectroscopía de Fotoelectrones por rayos-X (XPS)	39
2.5.5	Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM)	40
2.5.6	Difracción de Rayos - X (XRD)	41
2.5.7	Reflectividad de Rayos – X (XRR)	41
2.5.8	Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	42
2.5.9	Espectroscopía Elipsométrica de Ángulo Variable (VASE)	42
2.6	Técnicas de Caracterización Eléctrica	43
2.6.1	Características C-V	44
2.6.2	Características I-V	48
Capítulo 3: Síntesis de Películas Delgadas con NPs de Silicio: Diseño		50
3.1	Materiales y Preparación de Substratos	50
3.2	Descripción de Muestras Fabricadas	51
3.3	Evaporación Térmica de SiO _x	54
3.4	Espureo Reactivo RF de SiO ₂	55
3.5	Oxidación Térmica de Si	56
3.6	Crecimiento de Nanocristales de Silicio: Recocido	57
Capítulo 4: Caracterización Microestructural: Experimentación y Resultados		58
4.1	TEM: Preparación de muestras	58
4.2	Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM): Resultados de microscopía	60
4.3	Reflectividad y Difracción de Rayos-X (XRR y XRD)	65
4.4	Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (XPS)	68
4.4.1	Espectroscopía XPS de Películas de SiO _x evaporadas térmicamente	68
4.4.2	Espectroscopía XPS de Películas de SiO ₂ espureadas	75
4.5	Espectroscopía Elipsométrica de Ángulo Variable (VASE)	76

4.5.2 Mediciones Elipsométricas sobre películas SiO ₂ espurreadas	82
4.6 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	84
4.6.1 AFM sobre capas de SiO _x depositadas por evaporación térmica	84
4.6.2 AFM sobre capas de SiO ₂ depositadas mediante espurreo	86
Capítulo 5: Caracterización Eléctrica: Experimentación y Resultados	87
5.1. Características C-V	87
5.1.1 Estructuras MOS con SiO ₂ térmico y SiO ₂ por espurreo reactivo r. f.	88
5.1.2 Estructuras con doble y triple capa dieléctrica del tipo B (x=1.15)	90
5.1.3 Estructuras con doble y triple capa dieléctrica con una capa de SiO _{1.3}	94
5.1.4 Características de Retención de Estructuras con triple y doble capa dieléctrica	97
5.2. Caracterización I-V de estructuras MIS con una sola capa dieléctrica de SiO _x	98
Capítulo 6: Discusiones: Análisis de Resultados	102
6.1 Análisis de resultados microestructurales	102
6.2 Análisis de resultados eléctricos	110
Capítulo 7: Conclusiones y Recomendaciones	119
7.1 Conclusiones	119
7.2 Trabajo Futuro	122

Referencias Bibliográficas

- Anexo 1: Constantes y Materiales Semiconductores
- Anexo 2: Oxidación Térmica de Si (100)
- Anexo 3: Energías de Enlace Características
- Anexo 4: Artículos en revistas Indizadas y Arbitradas
- Anexo 5: Artículos en Memorias de Congreso

Capítulo 1: Introducción

Este capítulo tratará una breve explicación y justificación sobre el tema en cuestión desarrollado en este trabajo, mencionando también, los objetivos propuestos y el futuro impacto que esperamos lograr para el desarrollo de nuestra región.

1.1 Justificación

Probablemente la electrónica es la industria de evolución más rápida en el mercado. Continuamente aparecen nuevos dispositivos que introducen algunas mejoras respecto a anteriores versiones, mejoras que principalmente tienen que ver con la velocidad, la capacidad de almacenamiento, el consumo de potencia y el factor de forma de los dispositivos (miniaturización). Para poder satisfacer estas demandas, los fabricantes requieren utilizar dispositivos de escalas de integración cada vez mayores [1]; sin embargo a medida que se reducen las dimensiones de los dispositivos, los fabricantes se enfrentan a importantes retos *tecnológicos*, que dificultan cada vez más los procesos de manufactura y de prueba.

Por tal motivo, en un futuro cercano muchas limitaciones físicas y tecnológicas dificultarán la integración de dispositivos de memoria no volátiles basados en estructuras Metal-Óxido-Silicio (MOS). Para conseguir un mayor aumento en la densidad de integración, han sido desarrollados nuevos dispositivos semiconductores con tecnología de película delgada [2,3], para los cuales el tamaño pequeño es una ventaja, no una desventaja.

Desde hace varios años, la Ley de Moore, la cual establece que cada 2 años aproximadamente, se duplica la densidad de transistores que se pueden fabricar en una superficie de una oblea semiconductor determinada [4], ha regido a la industria electrónica. No obstante, de continuar con esta tendencia, en algunos años las técnicas de manufactura de semiconductores se verán limitadas, eliminando la posibilidad de continuar con el cumplimiento de esta Ley.

Ante esta situación han surgido algunas opciones que buscan convertirse en alternativa a las técnicas tradicionales, y que ofrecen la posibilidad de continuar incrementando la escala de integración de los componentes electrónicos. La “nanoelectrónica”, la solución a esta situación por la que apuesta actualmente la mayoría de los expertos, se refiere a los productos de cualquier otra clase, desarrollados en la escala nanométrica.

Este trabajo se enfocará en un estudio experimental de las propiedades estructurales y eléctricas de estructuras metal-aislante-semiconductor (MIS, *Metal-Insulator-semiconductor*) que contienen nanopartículas de silicio en su matriz aislante. Las nanopartículas proveen numerosas posibles aplicaciones en nanotecnología debido a sus sorprendentes propiedades. Una capa constituida de nanocristales de silicio, por tanto, un medio de almacenamiento de carga, tiene una serie de ventajas muy importantes comparada con la compuerta flotante de silicio policristalino utilizada en dispositivos de memoria no volátiles, que según estudios ya no es posible seguir fabricando este tipo de capas con espesores más pequeños de 150 nm [5-7].

Moléculas que se ordenan por sí mismas en patrones predecibles, podrían llevar a la fabricación de dispositivos de memoria no volátiles con elementos de circuitos mucho más pequeños a los alcanzados hasta estos días por la tecnología de fabricación utilizada actualmente. Por tal motivo, obtener nanopartículas auto-ensambladas [8] distribuidas uniformemente, es una de las rutas hoy en día más investigadas ya que disminuye grandes problemas durante el proceso de fabricación, límites fotolitográficos, y a su vez, mejora significativamente los enlaces atómicos de dichos materiales nanoestructurados. El ser completamente compatibles con la tecnología existente hace de las nanopartículas de Si un camino fácil y atractivo, comparado con cualquier otro tipo de nanopartículas [9]. Por esta razón, es de gran interés científico y tecnológico conocer las propiedades físicas y químicas de NPs de Si, sus métodos de producción, aplicaciones y la manera en las que se pueden caracterizar.

El trabajo en este proyecto es esencial para mejorar el entendimiento de los procesos físicos y el saber-como sobre los dispositivos MOS, en el Laboratorio de

Semiconductores, Microelectrónica y Nanotecnología del Instituto de Ingeniería de la UABC. Esto está relacionado con muchos proyectos industriales de Baja California muy importantes, como es el Silicon Border (Frontera de Silicio). Se espera que se logre un entendimiento a fondo de los procesos físicos y eléctricos que ocurren en las estructuras semiconductoras, que contengan nanopartículas. Ese conocimiento esperado, es de gran importancia para el diseño de modernos dispositivos electrónicos semiconductores. La información obtenida se puede utilizar como base para desarrollar dispositivos de memoria con mejor rendimiento, alta densidad y mejor fiabilidad.

La creación de una versión funcional del dispositivo de memoria no volátil, representa un gran avance en la búsqueda de sucesores para la tecnología de compuerta flotante, utilizada actualmente en los dispositivos de “*memoria flash*”, abriendo un camino para una mayor integración de los dispositivos de memoria no volátiles.

1.2 Objetivos

El principal objetivo de este trabajo es el de estudiar las propiedades físicas, químicas y eléctricas de estructuras metal-aislante-semiconductor (MIS) que contengan nanopartículas de Silicio (Si NPs) con respecto a su uso, para la fabricación de dispositivos de memoria no volátiles.

De manera particular, serán estudiadas con más detalle las estructuras “MIS” que se fabricaron utilizando diferentes procesos tecnológicos y que cuentan con diferentes diseños, esto es, diferente número de capas dieléctricas, diferentes pasos tecnológicos que se utilizan para fabricar estas capas y, diferentes condiciones para la obtención de nanopartículas de silicio. Para la fabricación de la capa de óxido con enriquecimiento de Si se utilizará evaporación térmica de SiO_x , y subsecuentemente un proceso de recocido para la obtención de las nanopartículas de Si.

Al término de este trabajo se pretende obtener conclusiones a partir de una caracterización completa tanto microestructural, así como, de los procesos de carga y descarga (caracterización eléctrica) de las estructuras semiconductoras del tipo MIS que

contengan nanopartículas de Si, y su posible optimización con respecto a su uso para la fabricación de dispositivos de memoria no volátiles.

En todos los tipos de muestras, la auto-organización de nanopartículas cristalinas de silicio, será mediante el recocido de las estructuras a diferente temperatura y a diferentes intervalos de tiempo. Este enfoque permite la fabricación de nanopartículas con tamaño predefinido, distribuido de forma relativamente homogénea, en el aspecto espacial y manteniendo una buena calidad de la interfaz con las obleas de silicio cristalino. Se estudiará la influencia de las condiciones de recocido sobre las propiedades de las estructuras.

Otro de los objetivos más visionarios es el de explorar y desarrollar nuevas rutas tecnológicas para generar estructuras basadas en nanocristales de silicio para su aplicación en dispositivos de memoria y, en un futuro, transferir laboratorios con este tipo de tecnología a la industria electrónica de nuestra región.

Las memorias con nanocristales de silicio son parte de una avanzada clase de técnicas de fabricación de memorias de capa delgada de almacenamiento. Los nanocristales de Si son fabricados para poder retener y prevenir movimientos laterales de carga hacia otros nanocristales aislados. Se espera que esto incremente la confiabilidad y escalabilidad debido a que un defecto de un óxido, no conlleva a una pérdida completa de carga como sucede con la memoria convencional basada en compuertas flotantes [10].

“Las memorias basadas en nanocristales de silicio tienen el potencial de ser un revolucionario reemplazo para la memoria flash convencional” [11,12].

Capítulo 2: Marco Teórico

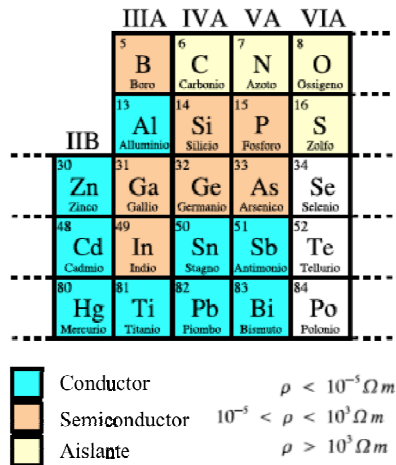
En este capítulo se pretende establecer las bases teóricas y esenciales para la comprensión del trabajo experimental aquí presentado. Las propiedades físicas y químicas detrás de este estudio, requieren de un análisis detallado y completo de estructuras MIS, desde las propiedades de los materiales o compuestos utilizados, hasta los procesos de fabricación para este tipo de películas delgadas dieléctricas bajo estudio.

2.1 Materiales Semiconductores.

De manera general, los semiconductores se definen como materiales cuya resistividad se encuentra comprendida entre la de los aislantes (10^{12} Ohms-cm), que disminuye al incrementarse su temperatura, y la de los conductores (10^{-6} a 10^{-5} Ohms-cm), que se incrementa al aumentar la temperatura [13]. Esta definición resulta insuficiente, ya que algunos materiales conductores pueden tener una resistividad mayor que la de los materiales semiconductores.

Para poder definir de modo más preciso lo que es un semiconductor, es necesario emplear algunos de los conceptos de la Mecánica Cuántica [14,15], en particular la teoría de bandas de energía, que permite explicar los fenómenos de conducción en sólidos y, en especial, en los semiconductores.

En el caso de los semiconductores (figura 2.1), siempre existen dos tipos de portadores: los electrones y los huecos. Por otro lado, el movimiento de dichos portadores de carga, no está gobernado únicamente por las fuerzas externas aplicadas, sino también, por las fuerzas producidas por el potencial de los átomos del material, lo cual hace necesario para simplificar su estudio, el empleo de una masa diferente a su masa real, denominada *masa efectiva*. Por lo anterior, el estudio de las propiedades eléctricas de los materiales semiconductores, se realiza mediante la ecuación de Schrödinger que, en Mecánica Cuántica, permite interpretar la distribución de los estados de energía para portadores libres.



Ejemplos de Semiconductores

Semiconductores Elementales:

(Si y Ge)

Semiconductores Compuestos:

(GaAs, GaSb, InAs, InSb, ZnS, etc.)

Figura 2.1. Tabla periódica de semiconductores elementales y compuestos. Ejemplos de Semiconductores más utilizados para la fabricación de dispositivos electrónicos.

2.1.1 Propiedades y Estructura del Silicio

El material semiconductor seleccionado para la fabricación y el estudio de las muestras presentadas en este trabajo es el silicio. Esta sección tratará sobre el arreglo de los átomos de silicio en varios sólidos para posteriormente distinguir entre cristales y otras formas de materiales, y de esta forma, investigar la periodicidad de redes cristalinas. Investigaremos la estructura del diamante; estructura característica del Silicio.

El silicio (Si), es un elemento químico del grupo IV y número atómico 14, catalogado como semiconductor debido a las propiedades que éste presenta. Ya que el Si es un material muy abundante (28% de la corteza terrestre) [16], éste tiene un interés especial en la industria microelectrónica como material base para la creación de obleas y, a su vez utilizar éstas para la fabricación de dispositivos electrónicos. El silicio es hasta la fecha el material dominante en la fabricación de dispositivos semiconductores, ya que cuenta con una ventaja de procesamiento muy importante. El Si puede ser fácilmente oxidado para formar un aislante eléctrico de alta calidad y resistividad eléctrica. Por otra parte las propiedades de la interfaz c-Si/SiO₂ son excelentes. Otra de las ventajas más importantes de Si, es que posee una banda prohibida (*Bandgap*) con una anchura de 1.12 eV, valor apropiado para la fabricación de dispositivos semiconductores que funcionen a temperatura ambiente.

El silicio es un semiconductor elemental debido a que está compuesto de una sola especie de átomos. Un sólido *crystalino* se distingue por el hecho de que los átomos que lo conforman se ordenan en una forma periódica; esto es, existe un arreglo básico de átomos que se repite a lo largo del sólido entero. Sin embargo, no todos los sólidos son cristales (figura 2.2); algunos no tienen una estructura del todo periódica (*amorfo*) y, otros están compuestos de muchas regiones pequeñas de material cristalino (*policristalinos*) [17].

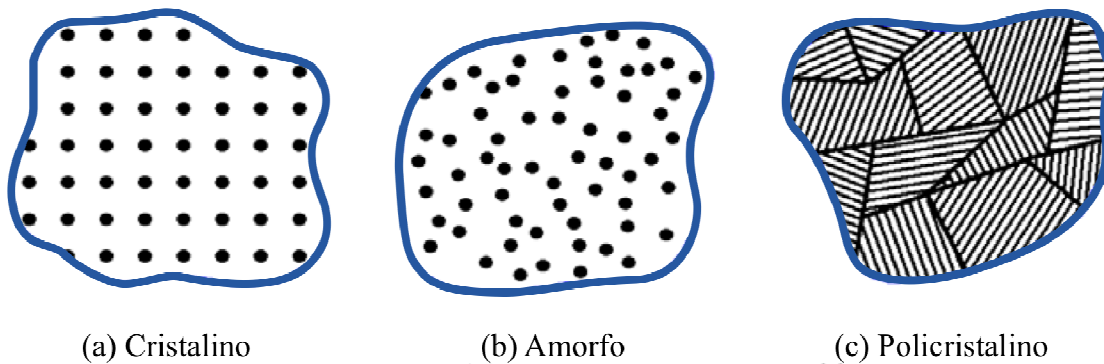


Figura 2.2. Tres tipos de sólidos clasificados de acuerdo al ordenamiento atómico [17]: cristalino (a), amorfo (b), y policristalino (c), compuesto por regiones pequeñas de sólidos cristalinos.

Al arreglo periódico de átomos en un cristal se le llama red. Los átomos de silicio se unen en una red cúbica cristalina tipo diamante (figura. 2.3). Esta red cúbica consta de 8 átomos en las aristas del cubo y 6 en los centros de las caras (red cúbica centrada en la cara, *fcc – face centered cubic*); además de 4 átomos internos colocados a $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ de cada uno de los átomos de la red *fcc* [4,17].

La figura 2.3, muestra la estructura atómica típica del silicio cristalino. Los enlaces atómicos del silicio como se puede observar son tetravalentes. Esto es, los cuatro electrones de valencia de cada átomo son los que mantienen electrónicamente enlazados átomo con átomo. La constante de red del Si es de 5.43 angstroms y corresponde a la distancia que existe entre los átomos de la aristas en la red cubica. Comúnmente se fabrican obleas de silicio con orientaciones superficiales (100), (110) y (111), que corresponden a los planos (x,y,z) de la red cubica del Si.

Algunas de las propiedades y parámetros más importantes del silicio se enlistan en el Anexo 1 al final de este trabajo, que a lo largo de este trabajo serán frecuentemente utilizados para cálculos teóricos y para la interpretación de resultados.

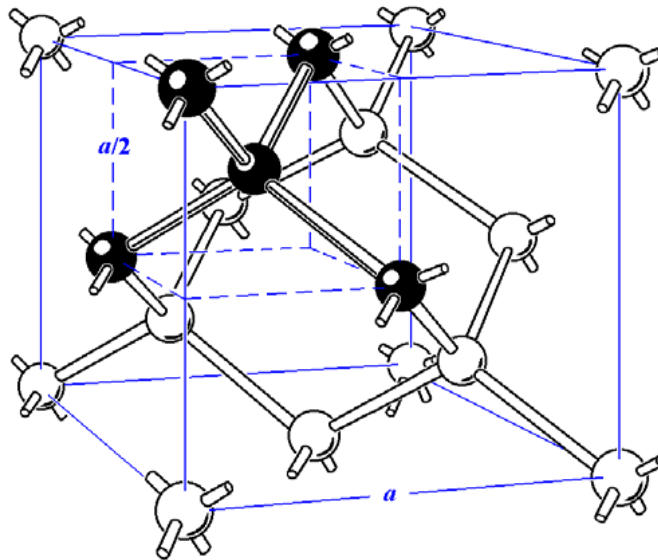


Figura. 2.3. Celda unitaria característica del silicio (estructura del diamante), constituida por una red cúbica centrada en la cara (fcc) y cuatro átomos internos colocados a $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ de la red fcc.

2.1.2 Modelo de bandas de energía

El modelo de bandas de energía, consiste en considerar que, en el caso de un cuerpo sólido, las distancias que separan a los átomos son muy pequeñas, lo que hace que los átomos interactúen entre sí. Esto origina que los niveles de energía correspondientes a un solo átomo, se dividan en “bandas” con valores de energía. Esto es, conforme el espaciamiento interatómico decrece, las funciones de onda de los electrones comienzan a traslaparse.

El principio de exclusión de Pauli [17], establece que dos electrones en un sistema interactuante determinado, no pueden tener el mismo estado cuántico (n, l, m, s) ; por tanto, debe haber como máximo un electrón por nivel después de que ocurra el desdoblamiento de los niveles de energía discretos de los átomos en nuevas bandas de energía.

La figura 2.4 [17], muestra la formación imaginaria de un cristal de silicio a partir de átomos de silicio aislados. Cada átomo de silicio independiente tiene una estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ en su estado base. Cada átomo tiene disponible dos estados 1s, dos estados 2s, seis estados 2p, dos estados 3s, seis estados 3p, y estados más altos. Si consideramos N átomos, habría $2N$, $2N$, $6N$, $2N$ y $6N$ estados de tipo 1s, 2s, 2p, 3s y 3p, respectivamente. Conforme el espacio interatómico decrece, estos niveles de energía se desdoblan en bandas comenzando desde el nivel exterior ($n=3$). Conforme las bandas 3s y 3p crecen, ellas se fusionan en una sola banda compuesta de una mezcla de niveles de energía. Esta banda de niveles “3s-3p” contiene $8N$ estados disponibles. Conforme la distancia entre átomos alcanza el equilibrio del espaciamiento interatómico del silicio, esta banda se desdobra en dos bandas separadas por una brecha de energía (E_g , “band gap”).

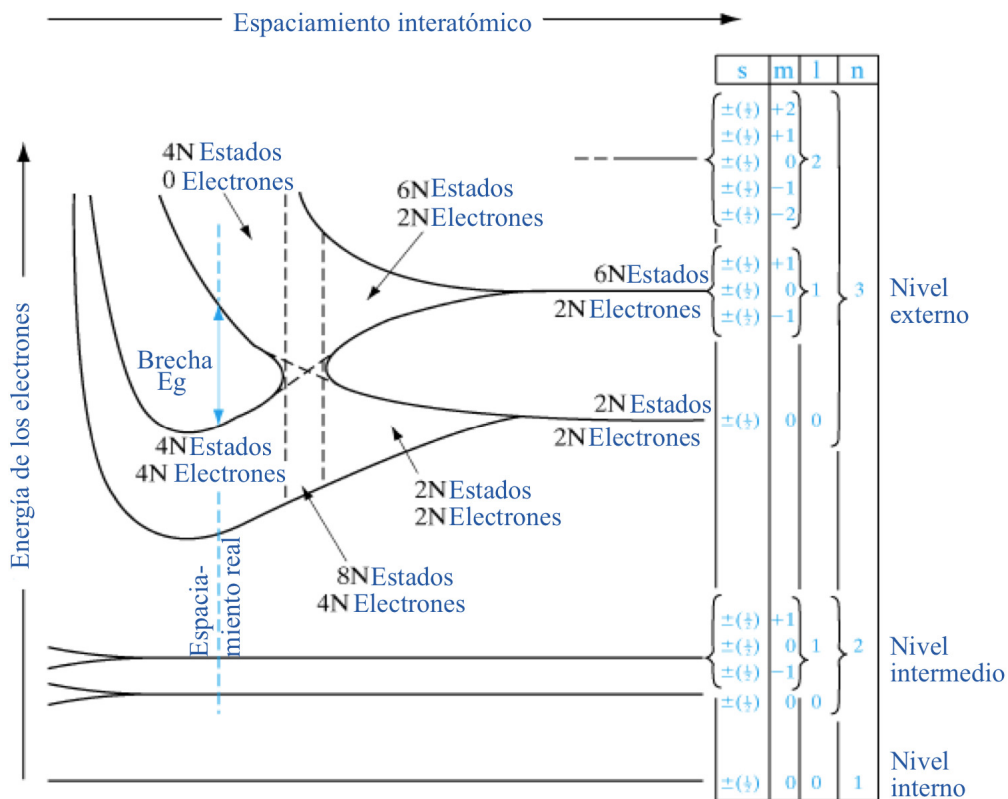


Figura 2.4. Niveles de energía en silicio en función del espaciamiento interatómico. Los niveles internos ($n=1,2$) en el Si, están completamente llenos con electrones [17].

En el espaciamiento atómico real del cristal, hay $2N$ electrones en la subcapa 3s, y $2N$ electrones en la subcapa 3p de $4N$ estados disponibles en la banda de valencia, mientras que los $4N$ estados permitidos en la banda de conducción se encuentran vacíos, separados por una brecha.

A partir del modelo de bandas de energía, se puede comprender el mecanismo de conducción dentro de un sólido, mediante el siguiente razonamiento: para que exista conductividad eléctrica en un sólido, es necesario que los electrones puedan pasar de un estado cuántico a otro, y esto no es posible cuando la banda de conducción se encuentra vacía y la de valencia llena. Sin embargo, si algunos electrones pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción, efectuarán una serie de transiciones en esta última, puesto que todos sus estados cuánticos se encuentran libres, en condiciones normales. Cuando esto sucede, se dice que se tiene una *conducción por electrones*. La conducción por huecos se origina en virtud de que los estados cuánticos dejados libres en la banda de valencia por los electrones que pueden pasar a la de conducción, pueden ser ocupados por electrones de la misma banda. En el primer caso se considera el movimiento de un mismo electrón; mientras que en el segundo, el electrón que pasa a ocupar el hueco dejado, dejará a su vez otro hueco, que será cubierto por otro electrón y así sucesivamente, por lo que puede considerarse que el hueco es el que se desplaza de un lugar a otro.

Los fenómenos de conducción dependerán esencialmente de la anchura de la banda prohibida [13], y se dan en los siguientes casos:

1. En los *conductores*, existen dos posibilidades para que ocurra la conducción. Una se da cuando la banda de valencia y de conducción se encuentran unidas (figura 2.5 (a)) entre sí (no existe brecha), por lo que siempre existirá la posibilidad de que los estados libres de la banda de conducción, sean ocupados por los electrones de la banda de valencia y, por lo tanto, aun con un pequeño incremento en la energía de los electrones, siempre habrá una cierta conductividad eléctrica. La otra posibilidad se da aun cuando ambas bandas no se encuentren unidas o traslapadas, sin embargo, algunos de los estados

de la banda de conducción se encuentran parcialmente ocupados por electrones, de manera que los electrones pueden moverse libremente bajo la influencia de un campo eléctrico.

2. En el caso de los *aislantes*, las bandas de valencia y de conducción se encuentran separadas por una banda prohibida (brecha), de una anchura E_g muy grande, en comparación con la energía que los electrones pueden adquirir por agitación térmica (kT), a temperatura ambiente, es decir:

$$E_g \gg kT$$

3. En el caso de los *semiconductores*, las bandas de valencia y de conducción están separadas por una banda E_g con una anchura intermedia entre la de los conductores y los aislantes, esto permite que a temperaturas relativamente bajas, pueda existir una cierta conductividad. En los semiconductores, la conductividad puede variar en algunos órdenes de magnitud por excitaciones externas tales como la luz, o el añadir impurezas al semiconductor.

En la figura 2.5, se muestra el diagrama de bandas de energía esquemático para los tres casos descritos anteriormente (bandas de energía para conductores, aislantes y semiconductores).

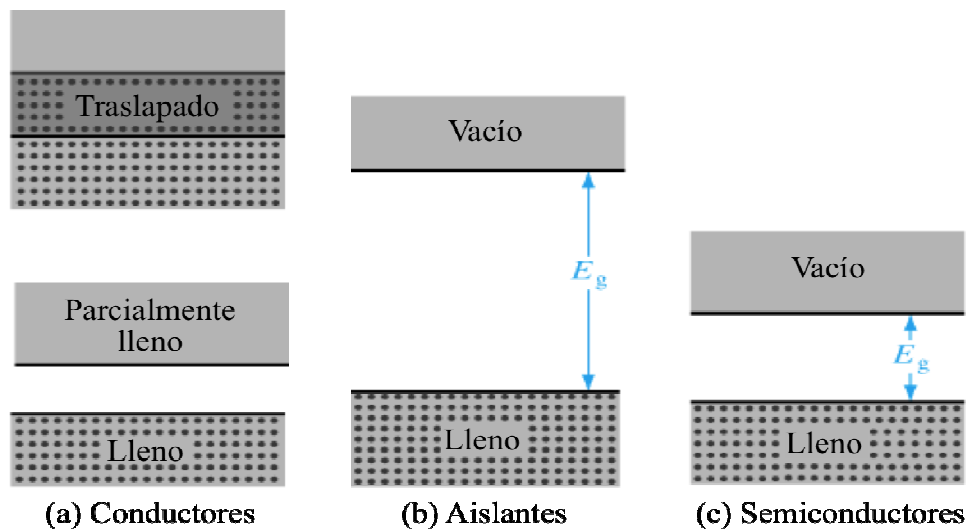


Figura 2.5. Diagrama de bandas para el caso de: (a) conductores, (b) aislantes y, (c) semiconductores.

Es conveniente notar que, en el caso de los conductores, la conductividad disminuye al aumentar la temperatura [13], debido a que la agitación térmica de los átomos de la red cristalina, hace que disminuya la movilidad de los electrones. En el caso de los aislantes y de los semiconductores puros, la conductividad aumenta, ya que el número de electrones que pueden atravesar la brecha crece al elevarse la temperatura y aun cuando su movilidad disminuye también, dicha disminución no es lo suficientemente grande, como para que predomine sobre el primer efecto.

2.1.3 Portadores de carga en los semiconductores: Impurezas

Un semiconductor perfecto es un aislante, a la temperatura del cero absoluto. Ciertas imperfecciones, inevitables dentro de él, son las que producen los portadores de carga eléctrica que dan al cristal una cierta conductividad. Esta característica es la que origina todas las propiedades particulares de los semiconductores. Las principales causas productoras de imperfecciones son: *la energía de agitación térmica, la energía electromagnética y las impurezas químicas* [13,17].

Semiconductores intrínsecos. Como ilustración de los semiconductores intrínsecos, se pueden considerar al cristal de silicio (figura 2.6), que no contiene impurezas o imperfecciones y cuyos átomos tienen cuatro electrones que se unen en forma *covalente* entre ellos, es decir, que cada unión de valencia se efectúa por dos electrones.

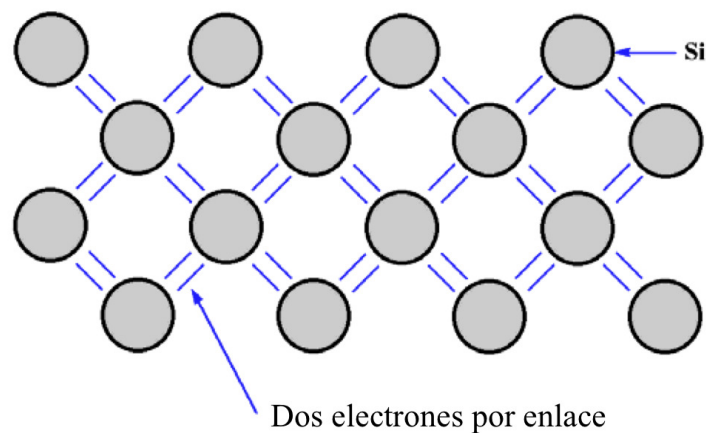


Figura 2.6. Semiconductor intrínseco ideal sin impurezas o defectos de red a 0 °K.

La energía necesaria para separar un electrón de una unión covalente, se denomina energía de excitación y corresponde a la anchura de la banda prohibida (brecha). Esta energía es del orden de 1.1 eV para el silicio, mientras que la energía de excitación térmica kT a temperatura ambiente (300 °K) es de ~ 0.026 eV. Por tanto, puede decirse que a esta temperatura, existe una probabilidad de que algunos electrones podrán separarse de sus uniones y moverse dentro del cristal, contribuyendo de esta manera, a la conducción eléctrica [13]. El lugar vacío dejado por un electrón separado de su unión covalente, constituye un hueco que podrá ser ocupado por otro electrón y así sucesivamente. Ya que los electrones y los huecos son creados en pares (EHPs, *Electrón Hole Pairs*), la concentración de electrones (n) en la banda de conducción es igual a la concentración de huecos (p) en la banda de valencia.

Cuando no existe campo eléctrico, los movimientos de los electrones y los huecos, no seguirán ninguna dirección específica. Por el contrario, bajo la influencia de un campo eléctrico, existirá un desplazamiento ordenado de electrones y huecos.

Los portadores de carga obtenidos por agitación térmica se denominan de origen intrínseco. Su número por unidad de volumen (electrones o huecos por cm^3), está en función de la temperatura y se representa por $n_i(T)$ (número de electrones libres = número de huecos).

$$n = p = n_i$$

En el caso del Si a temperatura ambiente, esta cantidad está en el orden de $\sim 10^{10} \text{ cm}^3$.

Algunas uniones pueden romperse por la energía de una radiación. Si dicha energía es superior a la anchura de la brecha, ésta podrá transmitirse a un electrón de la banda de valencia y luego pasar a la banda de conducción. La creación de los portadores de carga por luz, está basada en el fenómeno anterior (efecto fotoeléctrico) [18]. La relación entre la energía y la frecuencia con respecto a la longitud de onda es,

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Un par electrón-hueco se forma cuando un fotón de frecuencia determinada, cede su energía a un electrón de valencia, haciéndolo pasar a la banda de conducción. Únicamente los fotones, cuya energía E es superior a la brecha E_g del semiconductor, contribuyen a la formación de portadores de carga, que pueden pasar de una banda a otra y producir una corriente eléctrica.

Semiconductores extrínsecos. Introduciendo una pequeña cantidad de impurezas químicas en un cristal semiconductor puro, es posible obtener un exceso de electrones o de huecos, de acuerdo con la naturaleza de dichas impurezas [18]. Ejemplo de estos semiconductores son:

Semiconductores tipo n (n-Si). Cuando a un elemento de la cuarta columna de la tabla periódica (como son el Ge, Si, etc.), se le introduce otro de la quinta columna (Sb, As, P, etc.), los átomos de éste último tomarán el lugar de algunos átomos del primer elemento, dentro de su red cristalina. Cuatro de los cinco electrones de cada átomo del elemento de la quinta columna, formarán uniones covalentes con sus cuatro átomos vecinos del elemento de la cuarta columna. El quinto electrón de valencia quedará débilmente ligado al átomo al cual pertenece y su comportamiento será, aproximadamente, igual al de un electrón libre dentro del cristal a temperatura ambiente. La impureza que produce este electrón se denomina impureza donadora; y el semiconductor se llama tipo n, debido a que tiene un exceso de electrones (portadores de carga negativa).

Semiconductores tipo p (p-Si). Si un elemento de la cuarta columna de la tabla periódica, se le introduce como impureza, un elemento de la tercera columna (In, B, Ga, etc.), los átomos de dicha impureza, ocuparán los lugares de algunos átomos del primer elemento (a estas impurezas se les llama *aceptadores*). Puesto que cada átomo de impureza tiene únicamente tres electrones de valencia, una de las cuatro uniones de este átomo, con los átomos del elemento de la cuarta columna, quedará incompleta y podrá aceptar un electrón de otra unión, provocando de esta manera la generación de un hueco. A este tipo de semiconductor se le conoce como tipo p (portador de carga positiva).

revolucionario enfoque para la tecnología y la ciencia de materiales; *tradicionalmente, no se espera que las propiedades de los materiales dependan de su tamaño.*

Para ejemplificar, la conductividad de una pieza de cobre, o la dureza del acero no dependen del tamaño de las piezas de metal.

En el ambiente público, la nanotecnología es comúnmente igualada con sus conceptos más visionarios. Computadoras cuánticas, fábricas en la escala molecular, y robots celulares en cuerpos humanos para detectar células cancerígenas, son ejemplos de tales invenciones concebibles que podrían revolucionar a la sociedad- si todo esto fuera posible de realizar. Sin embargo, dejando atrás estas visiones, nanotecnología no es más que **tecnología de materiales**- y muchos *nanomateriales* están disponibles en productos comerciales. En gran medida, el énfasis actual es, o podría ser, la incorporación de la nanotecnología como parte de aplicaciones nuevas y productos existentes, en lugar de desarrollar una “industria de nanotecnología” apartada. Como una contribución esencial a este desarrollo, se han encaminado actualmente muchos trabajos tanto en la industria como en la investigación en el diseño de materiales nanoestructurados.

2.2.2 Materiales Nanoestructurados

La diferencia fundamental entre materiales nanoestructurados y los materiales “ordinarios” se origina en el cociente de los átomos en la superficie o interfaz, y los átomos en el bulto. Este cociente es despreciable en materiales “ordinarios”, pero puede llegar a ser muy alto en un material nanoestructurado (el caso extremo sería que todos fueran átomos de superficie o interfaz). Esto significa que en materiales nanoestructurados (nanopartículas o películas delgadas, por ejemplo), los efectos de superficie e interfaz son de gran importancia, o más aun dominantes y, por tanto, las propiedades químicas, físicas, ópticas y eléctricas de estos materiales depende en gran medida de la química de superficie [5].

El término *nanocompuesto*, se refiere al diseño de materiales que consisten de dos o más fases, segregadas en escala nanométrica. Es importante distinguir entre materiales nanocompuestos y *materiales nanocristalinos*, este último [9], se refiere a cualquier

material con cristales en escala nanométrica y éste puede consistir solo de una fase; por otra parte, un nanocompuesto, puede contener al menos dos fases y estas no tienen que ser cristalinas necesariamente. Obviamente un nanocompuesto puede consistir de dos fases nanocristalinas, pero nanocompuesto es un concepto amplio.

2.2.3 Nanopartículas de silicio: Aplicaciones

Existen infinidad de aplicaciones para materiales nanoestructurados reportadas en la literatura [20]. En este trabajo hemos seleccionado al silicio por ser un material semiconductor con numerosas ventajas sobre otros materiales.

El silicio nanoestructurado ha sido de gran atención en estos últimos años, debido a su posibilidad de utilizarse para la fabricación de fuentes emisoras de luz basadas en Si en dispositivos optoelectrónicos. [21,22]. Ya que el silicio es un semiconductor indirecto, éste no es un emisor de luz eficiente. Sin embargo, aunque los Si NCs sigan teniendo una energía de brecha indirecta, éstos pueden exhibir electroluminiscencia, inclusive a temperatura ambiente. Se piensa que efectos cuánticos, así como, los estados de interfaz entre el nanocrystal y una matriz dieléctrica juegan un papel importante en la formación de centros de luminiscencia [23,24]. Películas dieléctricas que contengan nanocristales de silicio, son también hoy en día de gran interés para aplicaciones en celdas solares de “tercera generación” [25,26].

Otra posible aplicación de los nanocristales de Si (Si NCs), es el de utilizarlos como nudos de almacenamiento de carga en dispositivos de memoria no volátiles [27-29] o dispositivos de memoria de un solo electrón [21,30]. De este modo, los nanocristales jugarían el papel de compuerta flotante, esto es, tendríamos un conjunto de compuertas flotantes aisladas unas de otras de modo que, la cantidad de carga atrapada y el tiempo de retención de ésta, dependería de la densidad y el tamaño de los nanocristales, así como, de la calidad del óxido que rodea a estos y que hace la interfaz con el substrato de silicio utilizado. El dispositivo base para un dispositivo de memoria es un transistor MOS, por lo que, si logramos utilizar nanopartículas como compuerta flotante en estos dispositivos [31,32], es posible disminuir el espesor de los óxidos de compuerta y de

tunelaje, por ende, es posible disminuir la anchura del canal entre fuente y drenador de estos dispositivos, aumentando la densidad de integración de éstos mismos.

2.2.4 Películas Delgas.

Hoy en día, los dispositivos semiconductores requieren de una mayor densidad de integración, por tanto, la fabricación de capas delgadas de los materiales utilizados en estos dispositivos es de gran importancia. La demanda de estos materiales avanzados, conduce al desarrollo de la tecnología de películas delgadas. El crecimiento de películas delgadas puede ser controlado en una escala atómica, por tal motivo las propiedades de superficie o de interfaz son pieza clave de estos materiales. Más allá de esto, un control de proceso en escala atómica, permite la síntesis de materiales nanoestructurados mediante la auto-organización de átomos.

El óxido de compuerta actualmente se fabrica en dimensiones de solo unos cuantos nanómetros de espesor (1.2 nm – 60 nm) [33,34], por lo que, es necesario obtener capas con una alta calidad de interfaz eléctrica y estructuralmente, de esta manera si logramos obtener capas de óxido más delgadas, es posible reducir el ancho del canal en dispositivos MOS. Esta capa de óxido es de suma importancia para el desempeño eléctrico de dispositivos MOS, ya que previene corrientes de fuga, las cuales definen la duración de carga almacenada en dispositivos de memoria [35].

2.3 Formación de Capas Delgadas Dieléctricas y Semiconductoras

En esta sección nos adentraremos un poco al desarrollo del entendimiento de los procesos básicos utilizados en la fabricación de dispositivos semiconductores modernos. El silicio es el material dominante utilizado en la actualidad en la industria de circuitos integrados (ICs, *integrate circuits*), ya que posee una gran ventaja a diferencia de otros materiales semiconductores. El silicio puede ser oxidado fácilmente para formar un aislante eléctrico de alta calidad y, a su vez esta capa de óxido, sirve como material de barrera para la difusión e implantación de impurezas dentro del silicio que se utiliza comúnmente en la fabricación de ICs. El dióxido de silicio (SiO_2) es un material con

excelentes propiedades dieléctricas, además de que existen diferentes técnicas para la formación de capas delgadas de este material, que son compatibles con la tecnología de ICs utilizada actualmente.

2.3.1 Antecedentes

La fabricación de ICs comienza con obleas de silicio tipo n y tipo p, suministradas con una resistividad ya específica. Mientras más grande el diámetro de la oblea, una mayor cantidad de dados de circuito integrado pueden producirse al mismo tiempo. Muchas obleas son procesadas al mismo tiempo y, la misma pastilla de silicio se replica tantas veces como sea posible sobre una oblea de un tamaño determinado. El tamaño de las obleas de silicio se ha incrementado constantemente desde diámetros de 1, 2, 3, 4, 5, y 6 pulgadas, al punto de que obleas de silicio de 8 pulgadas (200 mm), están ahora en producción. Obleas con diámetros de 300 mm estarán en completa producción en un futuro cercano, y se proyecta usar obleas de 450 mm al final de la década. El grosor de las obleas va desde aproximadamente 350 a 1250 μm [4]. Las obleas de diámetros grandes deben ser más gruesas para mantener la integridad estructural y la planaridad, durante el amplio espectro de etapas de proceso que se encuentran durante la fabricación de un IC.

Las obleas de silicio se identifican por un sistema estándar de bordes rectos o “flats” de la oblea. Estos flats son lijados en el lingote de silicio antes de que sea rebanado en obleas y se usan para indicar el tipo de oblea (tipo-p o tipo-n) y la orientación de la superficie $\langle 100 \rangle$ o $\langle 111 \rangle$ como se muestra en la figura 2.8. El flat primario de la oblea identifica el plano cristalino $\langle 110 \rangle$. (Este sistema de identificación no es siempre utilizado, en particular con tamaños de oblea de 150 mm y más).

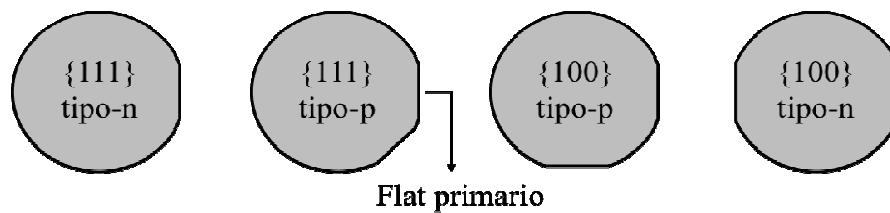


Figura 2.8. Bordes o marcas de una oblea estándar utilizados para identificar la orientación del corte y el tipo de dopante de la oblea.

Antes de usarse, las obleas se limpian químicamente para eliminar material particulado sobre la superficie, así como cualquier traza de impurezas orgánicas, iónicas y metálicas. Una etapa de limpieza utilizando una solución de ácido fluorhídrico (HF), generalmente elimina cualquier óxido que pueda haberse formado sobre la superficie de la oblea.

2.3.2 Técnicas de Fabricación

Capas delgadas de óxido de silicio estequiométrico, son comúnmente crecidas térmicamente sobre sustratos de Si cristalino, o bien, depositadas a través de deposición física o química. Hoy en día, existe un especial interés en la formación de capas dieléctricas delgadas de muy alta calidad que contengan nanopartículas de silicio incrustadas en dichas capas. Se han utilizado diversas técnicas para obtener este tipo de películas, tales como: deposición amorfa de silicio seguida por oxidación [6-8], diferentes procesos de deposición química (CVD) [36,37], implantación de iones [28,38,39], espurreo por radio frecuencia (RF) [40,41], evaporación térmica de SiO [42-46], etc. Está demostrado [42] que se pueden fabricar las estructuras MOS que contengan dos o tres capas de Si NCs en una matriz de SiO₂ por medio de una deposición alternativa de SiO y SiO₂, en un óxido túnel, seguido por recocido térmico en ambiente de N₂.

Otro enfoque para obtener nanopartículas de silicio (amorfos o cristalinos) en una matriz de dióxido de silicio, es calentar mediante recocido térmico, las capas de SiO_x [44,47]. Este enfoque permite auto-organizar partículas de silicio con un tamaño y distribución relativamente homogénea, logrando dos fases con enlaces químicos satisfechos.

Dispositivos semiconductores sencillos, así como, estructuras más complicadas como dispositivos MOS con capas dieléctricas y semiconductoras delgadas, son comúnmente fabricados a través de la aplicación repetida de una o diversas técnicas durante las etapas de proceso de formación, tales como: Fotolitografía, Oxidación, Implantación de iones, Deposición por vapor (PVD, CVD) y Recocido Térmico.

A continuación, a manera de introducción al tema, haremos un breve resumen de cada uno de los procesos antes mencionados tomando como base el libro de Introducción a la Fabricación Microelectrónica de R. Jeager [4].

2.3.3 Fotolitografía

La fotolitografía se utiliza para transferir patrones de una máscara al fotorresistente (material sensible a la luz) puesto sobre la superficie de las obleas de silicio. Este fotorresistente protege las porciones de la superficie de la oblea a modo que podamos atacar únicamente áreas seleccionadas, permitiéndonos abrir ventanas en la capas de barrera como el dióxido de silicio, nitruro de silicio y metal. Estas ventanas pueden atacarse utilizando dos procesos: el ataque químico húmedo y el ataque químico seco. El ataque químico húmedo tiende a atacar debajo de los bordes de la máscara, causando una pérdida de control de ancho de línea a dimensiones pequeñas. El ataque químico seco puede dar perfiles de ataque altamente anisotrópicos y se requiere en la mayoría de los procesos de escala de integración muy grande (VLSI, *very large scale integration*).

La fotolitografía incluye los procesos globales de fabricación de máscaras, así como el proceso de transferir patrones sobre capas dieléctricas o semiconductoras previamente depositadas. El proceso fotolitográfico es crítico para la producción de circuitos integrados y, el número de pasos de enmascaramiento, se usa a menudo como una medida de la complejidad cuando se comparan los procesos de fabricación.

Para la fabricación de las máscaras se utilizan diseños en programas de cómputo (gráficos de cómputo) los cuales se transfieren a su tamaño final mediante patrones ópticos o sistemas de haz de electrones.

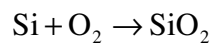
2.3.4 Oxidación térmica

El dióxido de silicio puede formarse calentando una oblea de silicio a una alta temperatura en presencia de oxígeno. Este proceso es llamado *oxidación térmica*.

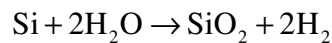
Una capa nativa de óxido de 1 a 2 decenas de angstroms de grueso, se forma sobre la superficie del silicio inmediatamente después de la exposición al oxígeno, aún a temperatura ambiente.

Para capas más gruesas, la oxidación térmica del silicio se consigue fácilmente calentando la oblea a una alta temperatura, típicamente entre los 800 a 1200 °C, en una atmósfera que contenga ya sea puro oxígeno o vapor de agua. Tanto el vapor de agua como el oxígeno, se mueven (difunden) fácilmente a través del dióxido de silicio a estas altas temperaturas. El oxígeno que llega a la superficie del silicio puede entonces combinarse con el silicio para formar dióxido de silicio (SiO_2).

La reacción química que ocurre en la superficie del silicio es



para oxígeno seco y



para vapor de agua.

El silicio se consume conforme el óxido crece, y el óxido resultante se expande durante el crecimiento, como se muestra en la figura 2.9. La capa final de óxido es aproximadamente 54% sobre la superficie original del silicio y 46% por debajo de la superficie original.

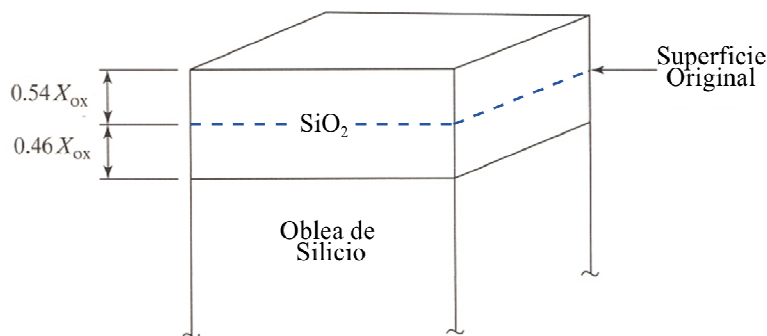


Figura 2.9. Formación de una capa de SiO_2 sobre la superficie de una oblea de silicio. El óxido crece aproximadamente el 54 % por arriba y el 46 % por debajo de la superficie original de la oblea.

La oxidación ocurre mucho más rápidamente en oxígeno húmedo que en oxígeno seco. Sin embargo, el ambiente de oxígeno seco produce un óxido de más alta calidad y es comúnmente usado para el crecimiento de los óxidos de compuerta de dispositivos MOS [48]. Los óxidos delgados crecen en proporción directa al tiempo. Sin embargo, conforme el óxido se vuelve más grueso, la tasa de crecimiento disminuye y llega a ser proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Estas dos regiones de crecimiento están caracterizadas por las constantes de tasa de crecimiento lineal y parabólica (anexo 2).

La limpieza del óxido de compuerta es extremadamente importante para los procesos MOS, para evitar la presencia de contaminantes en el óxido por sodio. La adición de cloro durante la oxidación mejora la calidad del óxido. Finalmente, la oxidación altera la distribución de impurezas en la superficie de la oblea de silicio, por ejemplo, el boro tiende a ser empobrecido de la superficie del silicio, mientras que el fósforo tiende a acumularse en la superficie del silicio.

El grosor de la oxidación puede medirse precisamente usando elipsómetros, microscopios de interferencia y perfilómetros superficiales mecánicos, o puede estimarse a partir del color aparente del óxido bajo iluminación vertical con luz blanca.

2.3.5 Implantación de iones

Un implantador de iones es un acelerador de partículas de alto voltaje que produce un haz de alta velocidad de iones de impureza, que pueden penetrar la superficie de las obleas de silicio y ofrece muchas ventajas sobre la deposición por difusión a altas temperaturas. La implantación de iones es un proceso de bajas temperaturas que minimiza el movimiento de impurezas por difusión, que ha llegado a ser muy importante para la fabricación VLSI [49]. El procesamiento a bajas temperaturas también permite el uso de una amplia variedad de materiales, como capas barrera para enmascarar la implantación: fotorresistente, óxido, nitruro, aluminio y otras películas metálicas pueden todas usarse, añadiendo al diseño de procesos un importante incremento en la flexibilidad. La implantación puede introducir impurezas en capas muy delgadas cerca de la superficie, de nuevo una ventaja significativa para estructuras VLSI.

La implantación de iones resulta en perfiles que pueden modelarse por una distribución gausseana. La profundidad y el ancho de la distribución dependen de la sustancia iónica y la energía de la implantación. Para evitar “*canaleamiento*”, la implantación se realiza normalmente a un ángulo de aproximadamente 8 grados a la normal de la superficie de la oblea.

El daño de implantación puede ser eliminado por una etapa de “recocido”. Después de la implantación la oblea se calienta a una temperatura entre 800°C y 1000°C por aproximadamente 30 minutos. A estas temperaturas, los átomos de silicio pueden moverse de regreso a sus sitios en la red y los átomos de impureza pueden entrar a sitios sustitucionales en la red. Después del ciclo de recocido, casi todo de la dosis implantada llega a ser eléctricamente activo, excepto para concentraciones de impureza que exceden los $10^{19}/\text{cm}^3$.

Los dispositivos MOS de dimensiones muy por debajo de las micras, requieren regiones fuente-drenador fuertemente dopadas con profundidades de unión por debajo de los 20 nm. Para formar estas uniones, se desarrolló un nuevo juego de herramientas de manufactura basado en la implantación a baja energía y recocido térmico rápido (RTA, *rapid thermal annealing*). Los sistemas RTA pueden conseguir los resultados deseados con tiempos de recocido que van de unos pocos minutos hasta sólo unos pocos segundos.

Uno de los métodos más utilizados para la fabricación de nanocristales de Si [39,50], es el de la implantación de Si dentro de películas delgadas de SiO_x y un proceso subsecuente de recocido a altas temperaturas, para la formación de nanocristales de Si.

2.3.6 Deposición de Películas: PVD y CVD

En esta sección mencionaremos de manera breve las técnicas de deposición de películas, que incluye deposición por vapor físico (PVD, *Physical Vapor Deposition*) – evaporación y espurreo, deposición por vapor químico (CVD, *Chemical Vapor Deposition*), crecimiento epitaxial, entre otras comúnmente utilizadas.

El evaporador más simple, consiste de un sistema de vacío que contiene un filamento que puede calentarse a altas temperaturas. La evaporación física que usa

filamentos o evaporadores de haz de electrones, puede usarse para depositar metales y otros materiales que pueden ser fundidos fácilmente. Los sistemas de evaporación por haz de electrones (*E-beam*) pueden operar a niveles altos de potencia y derretir metales de alta temperatura. Sin embargo, la evaporación E-beam, puede resultar en daño por radiación a las capas delgadas de óxido en la superficie de la oblea. Además, es difícil depositar materiales compuestos y aleaciones usando evaporación de este tipo. Finalmente, las moléculas de gas a bajas presiones tienen trayectorias libres medias grandes y, la evaporación tiene problemas con el ensombrecimiento y la pobre cobertura de escalones durante la deposición de películas.

La *evaporación térmica* es un método común para la deposición de películas delgadas. El material fuente es evaporado en vacío, donde las partículas de vapor viajan directamente hasta el sustrato donde ellas se condensan al estado sólido para formar la película del material que se quiere depositar [51,52].

El espurreo es una de las técnicas de deposición a vacío preferidas para la manufactura de semiconductores. Películas espurreadas exhiben uniformidad, densidad, pureza y adhesión excelente.

En los métodos de espurreo [53], el material fuente sólido (conocido como blanco), es bombardeado con iones altamente energéticos (comúnmente Ar^+) en vacío. Posteriormente los átomos fuente son removidos del blanco y dirigidos hacia el objeto que va a ser recubierto (sustrato), donde ellos se condensan para formar una película delgada. Esto es, primeramente el blanco es conectado a una fuente de voltaje negativa de DC (o fuente RF). El retenedor del sustrato se coloca enfrente del blanco. El retenedor puede estar eléctricamente polarizado, aterrizado o flotando, así como a temperaturas altas o bajas. Un gas espurreado (Ar), algunas veces algún otro gas noble, es introducido con una presión en la rango de 10^{-3} mbar a 10^{-1} mbar. En este gas, una descarga de plasma puede iniciarse y mantenerse [54]. Un plasma es en simples términos, un gas parcialmente ionizado. Cuando un plasma está presente, iones positivos (Ar^+) bombardean el blanco y remueven principalmente los átomos neutrales del blanco por transferencia de ímpetu; estos átomos se condensan en películas delgadas cuando

alcanzan el sustrato. Los sistemas de espurreo de DC, pueden usarse para depositar materiales conductores y el espurreo RF, puede usarse para depositar aislantes.

En el *espurreo reactivo*, la capa depositada es formada por una reacción química entre el material del blanco y un gas que se introduce en la cámara de vacío. Películas de óxido y nitruros son usualmente fabricadas utilizando espurreo reactivo [55,56]. La composición de la película se controla variando las presiones relativas de los gases inertes y reactivos. La estequiometría de la película es un parámetro importante para la optimización de propiedades funcionales, como el estrés en SiN_x y el índice de refracción de SiO_x .

Los sistemas de *deposición por vapor químico (CVD, chemical vapor deposition)* de presión baja o atmosférica, depositan películas a partir de reacciones químicas que toman lugar en un chorro de gas que pasa sobre la oblea. Polisilicio, dióxido de silicio, nitruro de silicio y metales pueden todos depositarse usando técnicas CVD [57].

En un proceso de fabricación moderno MOS, uno puede esperar encontrar evaporación, espurreo y técnicas CVD, todas usadas en algún punto del flujo del proceso.

2.3.7 Recocido Térmico

Una etapa de recocido es comúnmente utilizada para la pasivación de una estructura previamente fabricada, esto es, con un tratamiento térmico a temperaturas relativamente bajas (100 – 400°C), defectos como dislocaciones, vacancias o enlaces flotantes son satisfechos.

Por otra parte, etapas de recocido en una atmósfera de vacío o de gas inerte a temperaturas relativamente altas (600 – 1200 °C), son por lo general utilizadas para lograr el crecimiento o la formación de películas y/o partículas [58-60].

2.4 Dispositivos MOS: Física y Tecnología

En esta sección, daremos una breve explicación sobre el comportamiento de algunos de los dispositivos Metal-Óxido-Semiconductor (MOS, *metal-oxide-semiconductor*) más comunes. Los dispositivos MOS o dispositivos de efecto de campo

utilizados en la industria electrónica, pueden ser de diferentes tipos, por ejemplo, transistores o capacitores. El mecanismo de respuesta de estos dos es el mismo, pero la operación de la electrónica varía; por tanto, la estructura del dispositivo puede seleccionarse dependiendo de la aplicación.

2.4.1 Capacitor MOS

Este trabajo de tesis trata sobre las propiedades de las capas dieléctricas que conforman una estructura MIS, con el objetivo de comprender y controlar la respuesta de los dispositivos de almacenamiento. Por lo tanto, la estructura del dispositivo más adecuada para la exploración del material dieléctrico fue el capacitor MOS, ya que el procesamiento de estos dispositivos es más sencillo debido a que éstos cuentan con una capa dieléctrica de óxido de silicio, motivo por el cual se sustituye la letra I (*insulator*) por la O (*oxide*) en el término MIS [41].

El capacitor MOS está compuesto de una compuerta de metal, una capa aislante de óxido y un semiconductor como sustrato. El espesor del óxido típicamente se encuentra entre los 5 y 50 nm. El semiconductor seleccionado en el ejemplo de la figura 2.10 es silicio tipo p, que corresponde al sustrato de un transistor de canal-n (n-MOS).

En la figura 2.10 (a), se muestra una sección transversal esquemática de un capacitor MOS con: (1) Al como metal de compuerta, (2) SiO_2 como dieléctrico, (3) Si tipo n y, (4) Al como contacto óhmico. Consideremos el caso de un metal hipotético que tiene el mismo nivel de Fermi que el del Silicio. Cuando se fabrica la estructura el nivel de Fermi del sistema es único y, ya que el metal posee el mismo nivel de Fermi que el del silicio, el diagrama de bandas sería el que se muestra en la figura 2.10 (b). A esta condición se le denomina banda plana por obvias razones. En el diagrama de bandas se puede observar la diferencia en la barrera de energía de los electrones y huecos, de manera que observemos que es más difícil (se requiere de mayor energía) para los huecos atravesar hacia la compuerta metálica, ya que la barrera para éstos es más grande (~ 4.7 eV) que la de los electrones (~ 3.1 eV).

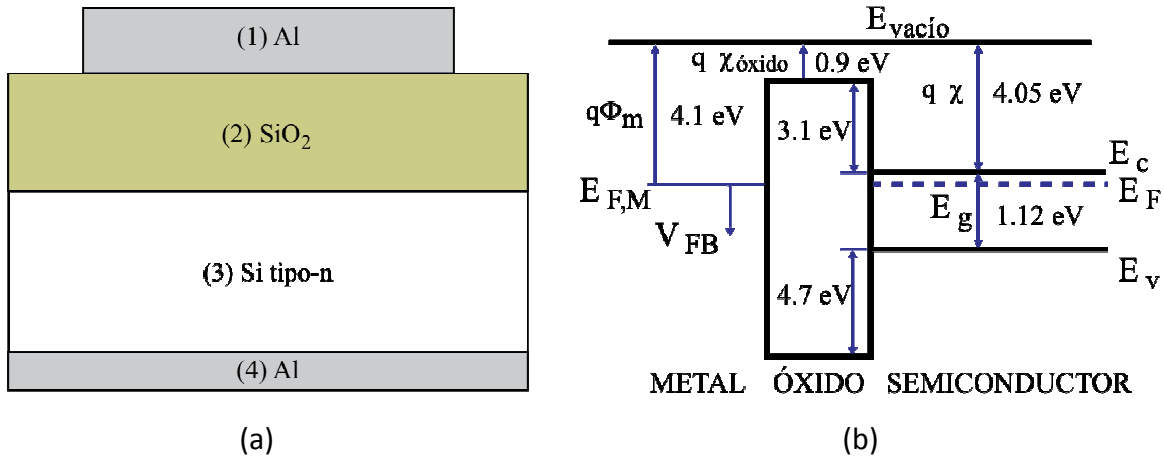


Figura 2.10. Sección transversal esquemática de un capacitor MOS (a) y, diagrama de bandas de una estructura MOS donde se muestran las diferentes barreras de energía entre metal, óxido y semiconductor (b).

Algunas definiciones importantes son indispensables en el diagrama de bandas de energía. La función de trabajo ($q\Phi$) característica del metal puede ser definida en términos de la energía que se requiere para mover un electrón desde el nivel de Fermi hasta liberarlo del metal. En un análisis MOS es más conveniente utilizar una función de trabajo modificada ($q\Phi_m$) para la interfaz metal-óxido. La energía $q\Phi_m$ es medida desde el nivel de Fermi del metal hasta la banda de conducción del óxido. Similarmente, $q\Phi_s$ es la función de trabajo modificada en la interfaz semiconductor-óxido. En este caso idealizado suponemos que $\Phi_s = \Phi_m$, por tanto no hay diferencia en las dos funciones de trabajo. Otro parámetro útil en el análisis de estos dispositivos es $q\Phi_f$, la cual mide la posición del nivel de Fermi (E_f) por debajo del nivel intrínseco (E_i) para el semiconductor. Por tanto $q\Phi_f$ indica que tan fuertemente tipo p es el semiconductor para este caso en particular (figura 2.10 b).

La estructura MOS de la figura 2.10 (a) es esencialmente un capacitor en el que una de sus placas es un semiconductor. Si aplicamos un voltaje negativo entre el metal y el semiconductor (en este caso silicio), como se muestra en la figura 2.11 (a), depositamos efectivamente carga negativa sobre el metal. En respuesta a esto, se espera que una carga neta positiva igual se acumule en la superficie del semiconductor. En el caso de un sustrato tipo p esto ocurre por la *acumulación* de huecos en la interfaz semiconductor-óxido. En el caso de la figura 2.11 (b), al empezar a aplicar un voltaje mayor a 0, el nivel

del fermi del substrato tipo p llegará a coincidir con el nivel intrínseco del semiconductor, de tal modo que ocurra un *agotamiento* de portadores en la interfaz óxido-semiconductor. Si continuamos incrementando el voltaje en la compuerta como se observa en la figura 2.11 (c), el nivel de fermi estará más cerca de la banda de conducción, de modo que ocurra una *inversión* de portadores en exceso en la interfaz óxido-semiconductor.

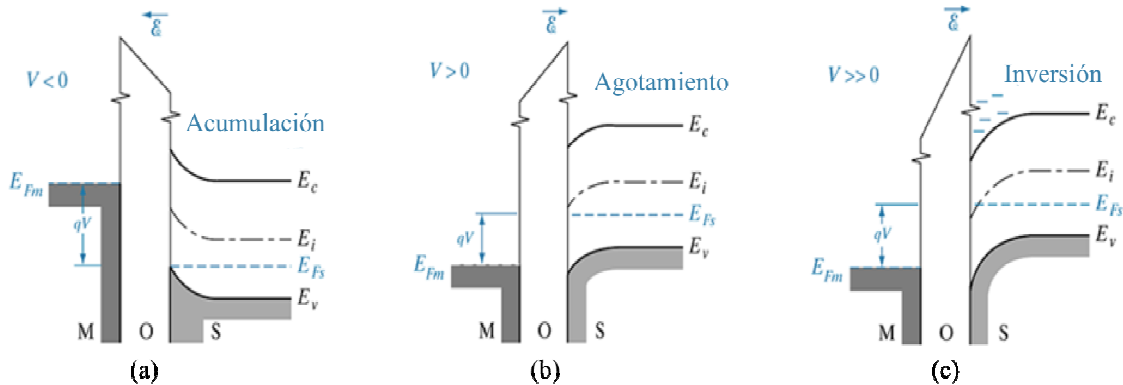


Figura 2.11. Diagrama de bandas de un capacitor MOS bajo sus tres condiciones dependientes del voltaje aplicado: (a) acumulación, (b) agotamiento y, (c) inversión.

Un dieléctrico de compuerta ideal no conduce ninguna corriente, pero en dieléctricos reales existe cierta corriente de fuga la cual varía con el voltaje o el campo eléctrico a través del óxido de compuerta. Observando el diagrama de bandas del capacitor MOS (figura 2.10), notamos que para los electrones en la banda de conducción, existe una barrera ΔE_c ($=3.1$ eV). A pesar de que los electrones con una energía menor a la de la barrera clásicamente no pueden atravesar la barrera del óxido, en mecánica cuántica los electrones pueden pasar mediante mecanismos de *tunelaje* (figura 2.12) a través de una barrera, especialmente si el espesor de la barrera es suficientemente pequeño.

El cálculo detallado para la corriente de *tunelaje Fowler-Nordheim* (figura 2.12 (a)) para los electrones que van desde la banda de conducción del silicio a la banda de conducción de SiO_2 y, por tanto, los electrones tienen que "saltar" a lo largo del óxido hasta el electrodo de compuerta, involucra la solución de la ecuación de Schrödinger para

la función de onda del electrón para una corriente de tunelaje Fowler-Nordheim (I_{FN}). I_{FN} puede expresarse en función del campo eléctrico en el óxido de compuerta [17]:

$$I_{FN} \propto \epsilon_{ox}^2 \exp\left(\frac{-B}{\epsilon_{ox}}\right)$$

donde ϵ_{ox} es el campo eléctrico a través de SiO_2 y B es una constante dependiente de la masa efectiva del semiconductor y la altura de la barrera.

Conforme los óxidos de compuerta comienzan a fabricarse más delgados en generaciones sucesivas de MOSFET's, la barrera de tunelaje en el óxido de compuerta llega a ser tan delgada, que los electrones en la banda de conducción del Si, pueden tunelar a través del óxido y llegar a la compuerta sin tener que pasar a través de la banda de conducción del óxido. A esto se le conoce como *tunelaje directo* (figura 2.12 (b)). La física a grandes rasgos es muy similar, pero algunos de los detalles son diferentes. Por instancia, el tunelaje Fowler-Nordheim, involucra una barrera triangular (debido al campo eléctrico aplicado), mientras que el tunelaje directo, se efectúa a través de la barrera completa (debido a óxidos muy delgados).

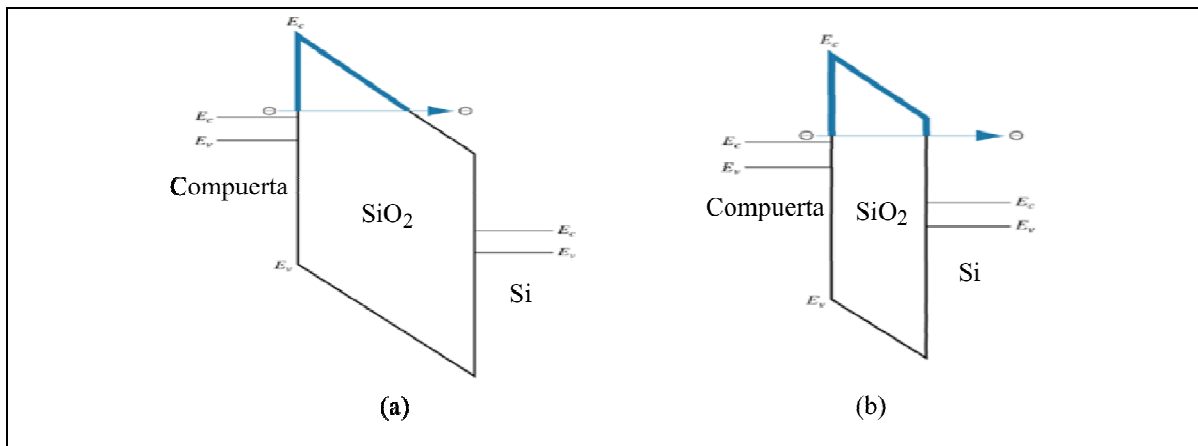


Figura 2.12. Mecanismos de tunelaje sobre una barrera de SiO_2 . Tunelaje Fowler-Nordheim (a) y Tunelaje directo (b).

2.4.2 MOSFET

Uno de los dispositivos electrónicos ampliamente utilizados hoy en día en la industria electrónica, es el transistor de efecto de campo metal-aislante-semiconductor (MISFET, *metal insulator semiconductor field effect transistor*). Sin embargo, ya que la

mayoría de los dispositivos tienen SiO_2 como material aislante, se utiliza comúnmente el término MOSFET. En los últimos años se había sustituido el metal de compuerta por poly-Si, sin embargo, recientemente se retomó el metal para la compuerta en dispositivos con óxidos high-k, debido a la tecnología actual (2008-2010) con nodos de 45 y 32 nm [61,62,63].

El MOSFET, (figura 2.13 (a)) es un transistor de efecto de campo, donde la corriente del canal en este dispositivo es controlada por el voltaje aplicado al electrodo de compuerta que está aislado del canal por un óxido. Si no existe un canal n (para el caso específico de un semiconductor tipo p) entre fuente y drenador, ninguna corriente fluirá entre ellos. Esto puede comprenderse claramente observando el diagrama de bandas de MOSFET en equilibrio a lo largo del canal (figura 2.13 (b)). El nivel de Fermi en equilibrio, es plano. La banda de conducción está cerca del nivel de Fermi, en las regiones de fuente y drenador (n^+); mientras que la banda de valencia se sitúa cerca del nivel de Fermi en el material tipo p del sustrato. De este modo, existe una barrera de potencial para un electrón que quiera pasar de fuente a drenador.

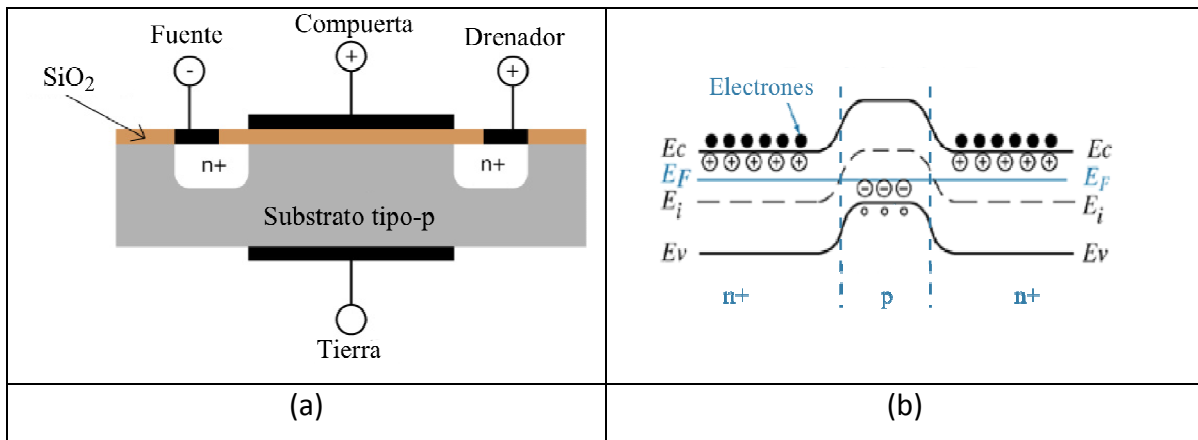


Figura 2.13. Sección transversal esquemática del transistor n-MOS (a) y diagrama de bandas del mismo transistor, para las regiones n^+ de fuente y drenador y un sustrato tipo p entre ellas (b).

Cuando un voltaje positivo relativo al sustrato es aplicado a la compuerta, cargas positivas son en efecto depositadas sobre el metal de compuerta. En respuesta a esto, cargas negativas son inducidas en el sustrato de Si, por la formación de una región de agotamiento y una delgada región de la superficie que contiene electrones móviles. Estos

electrones inducidos forman el canal de un FET y permiten que una corriente fluya entre drenador y fuente. Ya que los electrones son electrostáticamente inducidos en la región del canal tipo p, el canal se hace menos tipo p y por tanto, la banda de valencia se mueve hacia abajo más allá del nivel de Fermi. Esto obviamente reduce la barrera entre fuente y canal. Si la barrera es reducida suficientemente al aplicar un voltaje de compuerta (V_g) en exceso, el cual se conoce como voltaje de umbral (V_t); habrá una corriente suficiente entre drenador y fuente. Para un valor dado de V_g , habrá algún voltaje de drenador (V_d), para el cual la corriente comience a saturarse, después del cual, esta última permanecerá esencialmente constante [64].

El voltaje de umbral (V_t), es el voltaje de compuerta mínimo requerido para inducir el canal. En general, el V_g positivo de un dispositivo de canal-n, debe ser mayor a algún valor de V_t , para hacer que el canal inducido comience a conducir. De manera similar, en un dispositivo de canal-p (hecho sobre un substrato tipo-n con implantes de fuente y drenador tipo p^+), requiere de un voltaje más negativo al valor de V_t para inducir las cargas positivas (huecos móviles) requeridas en el canal. El control de la corriente del canal se obtiene en el electrodo de compuerta el cual está aislado de la fuente y drenador. Tanto transistores MOS de canal-n como de canal-p son comúnmente utilizados. El de canal-n, es generalmente preferido debido a que la movilidad de los electrones en el Si es mucho mayor que la movilidad de los huecos.

El transistor MOS es particularmente útil en circuitos digitales, a través de la tecnología CMOS (*complementary-MOS*). La principal característica de esta tecnología consiste en la utilización conjunta de transistores tipo nMOS y pMOS, configurados de tal forma que cambien su estado lógico 0 o 1, dependiendo del voltaje aplicado a la compuerta de éstos [65]. Esto se da de la siguiente forma: si por ejemplo, tenemos un arreglo en el que ambas compuertas están conectadas entre sí, la fuente del transistor nMOS está conectada a un potencial positivo, el drenador del transistor pMOS está conectado a tierra y las terminales restantes, están conectadas entre sí en una salida. De esta manera al aplicar un voltaje positivo a la compuerta de ambos transistores, sólo el transistor nMOS conducirá, permitiendo tener a la salida el potencial positivo; por otra

parte, si aplicamos un voltaje negativo a la compuerta, ahora el transistor pMOS estará en conducción, dándonos únicamente el potencial a tierra en la salida del dispositivo.

2.4.3 Dispositivos de Memoria con Si NCs

Un dispositivo de memoria no volátil es básicamente un arreglo de celdas de transistores MOSFET del tipo estándar [63]. La diferencia radica en el número de compuertas, esto es, los dispositivos de memoria cuentan con dos compuertas en lugar de una; una es la compuerta de control característica del transistor MOS y la otra, una segunda compuerta flotante aislada por todos sus lados por un dieléctrico. Esta se localiza entre la compuerta de control superior y el canal conductor del transistor.

La información almacenada en memorias no volátiles, se basa en un cambio en el voltaje de umbral de dispositivos MIS mediante pulsos de voltaje. El mecanismo real es inyección de portadores de carga mediante tunelaje y, esta carga es almacenada en una compuerta flotante o en trampas localizadas en la capa dieléctrica [50]. Memorias flash (FMs, *flash memories*), memorias de sólo lectura eléctricamente programables (EPROMs, *electrically programmable read-only memories*) y memorias de solo lectura eléctricamente programables y borrables (EEPROMs, *electrically erasable programmable read-only memory*) operan utilizando este principio. Sin embargo, la reducción de dimensiones está limitada en estos dispositivos principalmente a la cantidad de problemas relacionados con los defectos de la capa de tunelaje y la pérdida completa de carga en la compuerta flotante [66]. Por esta razón, la utilización de nanocristales de Si incrustados en una matriz dieléctrica como medio de almacenamiento de carga, parece ser un camino posible para la solución de estos problemas [67,68].

En estos últimos años se han estado estudiando las capas que contengan nanocristales de silicio (Si NCs), ya que son una promesa para aplicaciones de un solo electrón [21,69] o los distribuidos en compuertas flotantes [30,28,70,71] de los dispositivos de memoria. El auto-ensamblaje de los nanocristales de Silicio (Si NCs) en una matriz de un dióxido de Silicio, forma un material muy interesante, el cual es compatible con la tecnología convencional existente para dispositivos MOS.

Se han fabricado y estudiado las estructuras del tipo metal-aislante-semiconductor (MIS) con nanocristales de silicio incrustados en la capa dieléctrica, estas estructuras utilizan el proceso de efecto túnel para cargar y descargar los nanocristales. *Un comparativo de de las estructuras MOS convencionales y las estructuras MIS en cuestión se muestran en la figura 2.14.*

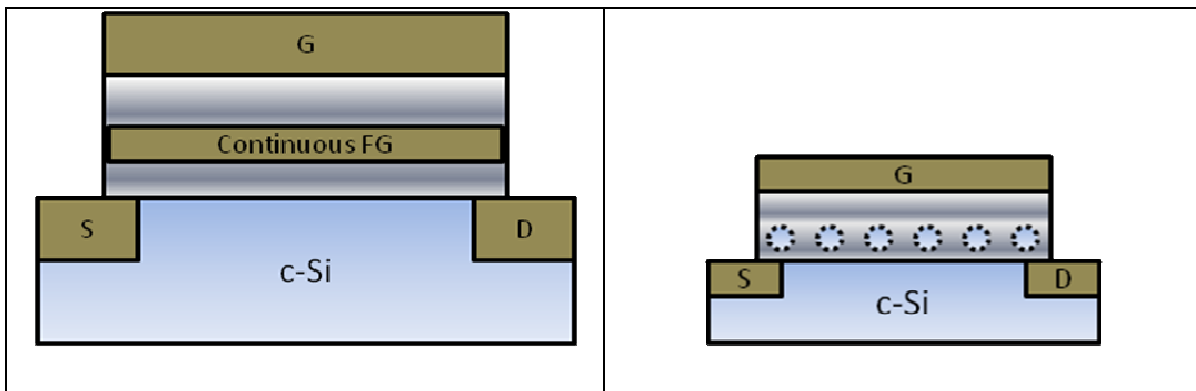


Figura 2.14. Muestra un comparativo de las secciones transversales esquemáticas de los dispositivos de memoria de puerta flotante convencionales (a) y los dispositivos de memoria de puerta flotante basados en nanopartículas (b), estos últimos en estudio.

El objetivo principal de este nuevo concepto de tecnología es el de reducir el tamaño de los dispositivos de memoria [72], esto es, el resultado final al capturar un electrón en un pozo de potencial con una posición bien definida. El electrón capturado controla la corriente a través de un canal conductor (con un ancho comparable al del nanocrystal), que está situado cerca de la posición de dicho electrón, como se explicó antes, y así, el nanocrystal asume el papel de una compuerta flotante, definiendo el voltaje de umbral del dispositivo a temperatura ambiente.

Esta nueva estructura de memoria en estudio, utiliza un cambio de umbral originado por la carga almacenada en los nanocristales de silicio [20]. El dispositivo utiliza mecanismos de tunelaje para almacenar a los electrones dentro del nanocrystal (el tamaño y la capacitancia de éste determinarán el número de electrones almacenados) [30]. *Una sección transversal esquemática y el modelo de bandas para los modos de escritura, retención y borrado de esta estructura, se muestra en la figura 2.15 (a), (b), (c) y (d) respectivamente, donde podemos observar los diferentes estados del electrón.* El uso de

los nanocristales como nudos de almacenaje en carga discreta, puede resultar con una mejor estabilidad [42], comparados con los dispositivos de memoria de puerta flotante convencionales [73], que con una simple trayectoria de escape no descargara todos los nanocristales, por lo tanto no causará pérdida de información [74,75]. Las velocidades de procesamiento de información de estas estructuras dependen del espesor del óxido túnel y se espera que estén por debajo de 100 ns para el tiempo de programación o escritura.

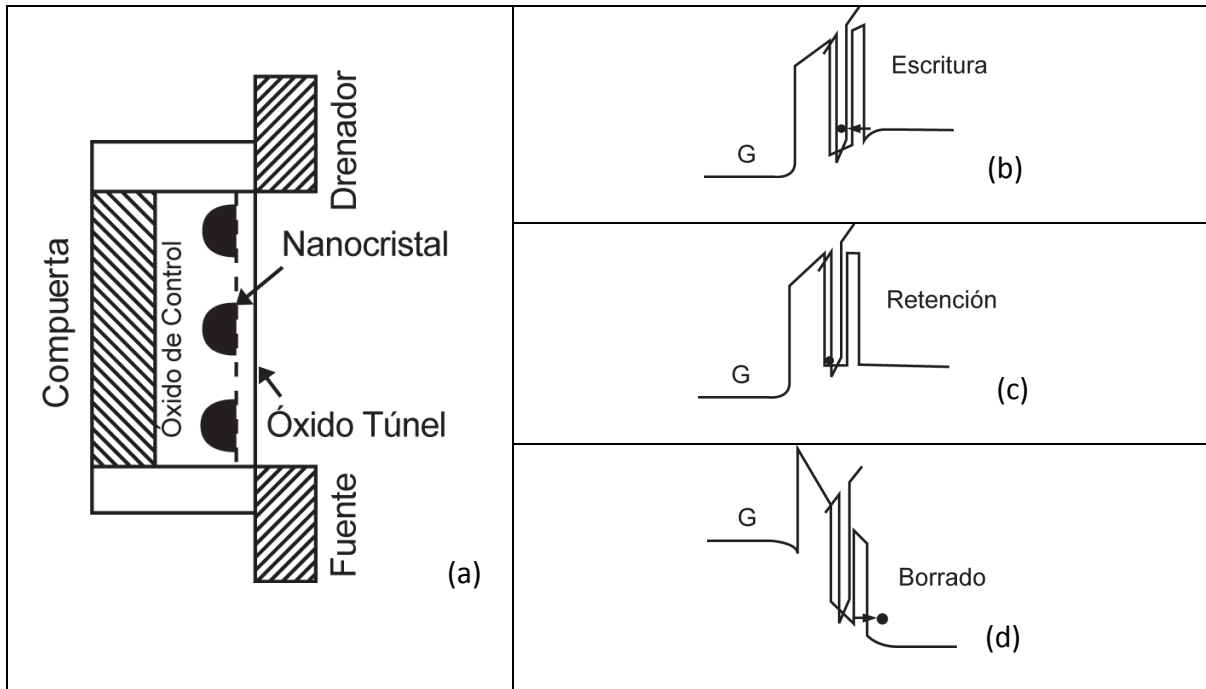


Figura 2.15. Sección transversal esquemática de la estructura de memoria (a) y diagrama de bandas durante la programación (b), retención (c), y borrado (d) de un electrón en un nanocrystal. [30].

La física que se encuentra detrás de la operación de un dispositivo basado en carga y descarga de los nanocristales es la siguiente: el nanocrystal, debido a su pequeña dimensión, después de capturar a un electrón se carga. Para el próximo electrón, el cual podrá unirse al mismo nanocrystal, su energía de carga de Coulomb es igual a $e^2/2C$ (C es la capacitancia de la nanopartícula) que ya existe. Para un cristal que tenga un diámetro de 5 nm, el valor de su energía es ~ 74 meV [30]; esto significa que es más alta que la energía térmica del electrón a temperatura ambiente (≈ 26 meV). La energía de Coulomb suprime la inyección de otro portador al nanocrystal cargado, así como la energía térmica, liberada por el electrón capturado ($e^2/2C > 26$ meV). De esta manera, el electrón

permanece en el nanocrystal por un cierto tiempo [76], el cual determina la duración del efecto de “memoria” en el dispositivo.

Otro fenómeno que podría tener gran influencia en el efecto de memoria de estos dispositivos, es la captura de los portadores inyectados en trampas o defectos relacionados con la interfaz del nanocrystal con la matriz dieléctrica que lo rodea, o bien, en trampas relacionadas con los defectos en el volumen del nanocrystal [77].

2.5 Técnicas de Caracterización Microestructural de Superficies y Películas Delgadas

Esta sección contiene una breve descripción de los métodos de caracterización estructural de materiales que se han utilizado en este trabajo. La física y la química detrás de cada método no son el enfoque aquí, ni la instrumentación utilizada. En lugar de esto, el punto central de este capítulo, es la información obtenida de cada método. Para cambiar esto en conocimiento acerca de un material, se requiere pensar en la habilidad para combinar resultados de muchas otras fuentes, como se presenta en los resultados experimentales de este trabajo de tesis.

2.5.1 Análisis de Superficie

La capa de átomos que se encuentra en la superficie, es aquella que hace la interfaz inmediata con otras fases (gas, líquido o sólido) sobre esta capa, esto puede ser considerado como una superficie. Esto es, la estructura y la química de la capa superficial de átomos, estarán determinadas significativamente por los átomos que se encuentran inmediatamente por debajo de ella.

Por tanto, hablando en un sentido real, se puede decir que la superficie está delimitada por las 2-10 capas atómicas superiores (0.5 – 3 nm). Sin embargo, algunas de las tecnologías aplican películas superficiales a los dispositivos y componentes, para proteger, lubricar, cambiar las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, etc., de la superficie. Estas películas son del rango de los 10-100 nm, por tal motivo es conveniente considerar a la superficie dentro de este rango de profundidad. Más allá de los 100 nm es preferible comenzar a tratar tal capa en términos de sus propiedades de estado sólido del

“bulto”. Por tanto, podemos considerar a la superficie en términos de 3 partes: (1), la monocapa de átomos en la superficie; (2) las primeras 10 capas; y (3), la película superficial no mayor a los 100 nm [78]. Para comprender completamente la superficie de un material sólido, necesitamos técnicas que no sólo distinguen la superficie del bulto en un sólido, sino que también puedan distinguir las propiedades de estas tres partes.

Las técnicas de análisis de superficie desarrolladas hasta el momento se basan principalmente en bombardear la superficie en estudio con electrones, iones o fotones y detectar los electrones, iones o fotones emitidos.

Para comprender las propiedades y la reactividad de la superficie, se requiere de la siguiente información del material bajo estudio: composición química, la estructura química, la estructura atómica, el estado electrónico, y una descripción detallada de los enlaces de las moléculas en la superficie [78]. Ninguna técnica puede proporcionar a la vez todos estos datos. Por tanto, una investigación completa de un fenómeno superficial siempre requerirá de varias técnicas. Los métodos que se basan en vacío, permiten a uno controlar la influencia del ambiente en la superficie bajo estudio.

2.5.2 Microscopio de Barrido Electrónico (SEM)

El SEM (*scanning electron microscopy*) es principalmente utilizado para estudios topográficos, donde la superficie de la muestra es analizada en tres dimensiones. La resolución es bastantes órdenes de magnitud mejor que las de un microscopio óptico y la profundidad de campo es mayor, lo que permite un análisis tridimensional de la estructura superficial de una muestra. En términos de resolución, el SEM no puede competir con el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, *transmission electron microscopy*). El SEM sin embargo, es mucho más simple de utilizar, ya que no requiere o requiere muy poca preparación de la muestra. Esta combinación de simplicidad relativa y buen desempeño, han hecho de este un instrumento muy común, tanto en la industria como en los laboratorios de investigación.

La idea básica del SEM, es escanear un haz de electrones finamente enfocado sobre la superficie de una muestra y al mismo tiempo, detectar los electrones emitidos de

cada punto de la superficie [35]. Cualquier tipo de interacción entre el haz de electrones y la muestra puede utilizarse para obtener un contraste. La interacción será detectada y transformada en corriente eléctrica. El modo de contraste más común es la detección de electrones secundarios, los cuales proveen una imagen topográfica de la superficie en escala de grises. Además de esto, si utilizamos electrones retrodispersados o fotones emitidos por rayos-X, puede obtenerse el contraste de la composición química de la muestra (análisis de energía dispersiva, EDX). La señal de electrones retrodispersados se debe a la colisión elástica del haz incidente con los electrones internos (núcleo), mientras que señal de rayos-X, se genera cuando un electrón de capa exterior toma el lugar de un electrón de la capa interior, permitiendo la generación de un fotón [79].

2.5.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La técnica de AFM (*atomic force microscopy*) pertenece a la familia de técnicas conocidas como Microscopías por escaneo de punta (SPM, *scanning probe microscopy*) [78]. Este microscopio utiliza una punta aguda montada sobre un cantiléver flexible. Cuando la punta se acerca unos cuantos angstroms de la superficie de la muestra, las fuerzas de repulsión de van der Waals deflecan el cantiléver. Conforme la punta es rastreada sobre la superficie, una unidad de interfaz electrónica (EIU) mantiene una condición de fuerza constante entre la superficie y la punta, ajustando la altura z del soporte de la punta. El movimiento de la punta es controlado por un piezoeléctrico cerámico con movimiento en x , y y z , en respuesta a un voltaje aplicado. Para mantener la curvatura del cantiléver en la dirección z , un circuito de retroalimentación controla el voltaje aplicado conforme la punta es escaneada a través de la superficie [80].

En el AFM, un láser es dirigido sobre el cantiléver cuando éste es escaneado o rastreado sobre una superficie. A través de la interacción de la punta con la superficie, el movimiento del haz reflejado es detectado por un fotodiodo, generando así, mediante una unidad de interfaz electrónica en una computadora, una imagen de la superficie bajo estudio. Típicamente, la resolución vertical de la punta está en el rango de de los

nanómetros, mientras que la resolución en la altura del escalón de la superficie bajo estudio, puede estar por debajo del nivel atómico [81].

El AFM puede operarse en modo de contacto o intermitente. Éste último tiene la ventaja de eliminar casi en su totalidad las fuerzas laterales y es particularmente adecuado cuando se desea información adicional, además de la imagen. Un ejemplo importante sería la rugosidad de la superficie, que puede calcularse fácilmente de la imagen obtenida. La rugosidad [82] puede ser cuantificada como un valor directo pico a pico, o bien, como es más comúnmente calculado, como un valor de la raíz cuadrática media (rms), de todos los puntos dentro del área escaneada.

2.5.4 Espectroscopía de Fotoelectrones por rayos-X (XPS)

XPS (*x-ray photoelectron spectroscopy*) es también conocido como Espectroscopía de Electrones para el Análisis Químico (ESCA). Este último explica con más detalle la física detrás de la técnica. La muestra es irradiada con fotones de Rayos-X a una energía conocida, $h\nu$. Si esta energía es suficientemente alta, los electrones podrían dejar a los átomos de la muestra con una energía cinética (E_{kin}) igual a $h\nu$, menos la energía de enlace (E_B) [78,83]. Ya que la energía de enlace es conocida para cada elemento en específico, ésta puede utilizarse para identificar los elementos químicos en la superficie de la muestra. En XPS normalmente es utilizado un tubo de Rayos-X Al $K\alpha$.

Una característica importante de XPS, se origina del hecho de que los electrones analizados pertenecen a los niveles internos (*core level*). Estos no son afectados en gran escala por los átomos circundantes. No obstante, haciendo una alta resolución en los elementos detectados, habrá un pequeño cambio en la energía de enlace, conocido como *cambio químico*, debido a la influencia de los átomos vecinos [78]. Esto permite la determinación de los tipos de enlaces químicos presentes en un material. Una tabla para las energías de enlace de algunos elementos se da en el anexo 3.

Con XPS, es posible obtener un perfil profundo de una muestra utilizando espurreo con, por ejemplo, gas Ar [84]. Esto es comúnmente necesario, ya que XPS es una técnica de análisis de superficie muy sensitiva; la mayor parte de la señal viene de los primeros

10-40 angstroms de la muestra. Por ejemplo, esto significa que puede obtenerse información de la oxidación superficial y los hidrocarburos absorbidos. Sin embargo, esto no da una observación precisa sobre la composición real en la muestra; consecuentemente, debe de adquirirse un perfil profundo.

Es importante comprender que un perfil profundo obtenido por espurreo es un proceso destructivo, y por tanto puede afectar la composición de la muestra, ya que elementos diferentes nos resulta en espurreos diferentes. Esto hace hincapié en la necesidad de utilizar estándares para conocer la composición y así obtener información cuantitativa y factible.

2.5.5 Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM)

TEM (*transmission electron microscopy*) es una técnica de microscopía electrónica que permite la investigación de materiales por debajo de la escala atómica; su punto de resolución está por debajo de los 2 Å [85]. En el TEM, un haz de electrones es transmitido a través de una muestra ultra delgada (< 100 nm). La interacción entre el haz de electrones y la muestra, provee un medio para obtener un contraste, esto es, una imagen de la muestra [86,87]. Más allá de eso, es posible obtener información cristalográfica a través de los patrones de difracción de los electrones, así como, información química a través de técnicas espectroscópicas como en el SEM.

Con un microscopio de transmisión electrónica es posible obtener imágenes en tres dimensiones observadas desde una perspectiva superficial (imágenes de vista superficial, plan-view) o bien, desde una perspectiva transversal con respecto al substrato (vista de sección transversal, XTEM). Los requerimientos en el grosor de la muestra hacen de la preparación de la muestra una tarea relativamente pesada, se requiere de procesos de adelgazamiento y pulido mecánicos, así como fresado por iones, que son generalmente muy complejos [88]. La operación del microscopio así mismo requiere de personal altamente capacitado y el instrumento es altamente costoso. Estas limitaciones hacen del TEM un método primeramente utilizado en universidades e institutos de investigación. Comparado con el SEM, el TEM no es común en laboratorios industriales (con excepción

de compañías de alta tecnología líderes como Intel, IBM, etc.). Sin embargo, a pesar de todos estos inconvenientes, TEM es una herramienta excelente para el análisis de materiales y nos proporciona información muy difícil de obtener de cualquier otra manera.

2.5.6 Difracción de Rayos - X (XRD)

XRD (*x-ray diffraction*), es una de las técnicas más versátiles para el análisis estructural de materiales [89,90]. Con esta técnica no sólo es posible identificar las fases cristalinas en una muestra. Numerosas propiedades estructurales pueden ser determinadas con precisión: estado de tensión, *grain size*, epitaxia, orientación, entre otras. La técnica se basa en la Ley de Bragg, la cual da la posición de posibles picos en el difractograma de Rayos-X, después de que los Rayos-X se han dispersado contra un material cristalino. Un modo estándar de operación es llamado escaneo θ - 2θ . Aquí, el haz incidente y el detector son escaneados sincronizadamente sobre el rango angular. El ángulo incidente es θ y el ángulo entre el haz incidente y el detector es 2θ , de aquí el nombre de escaneo θ - 2θ ; por otro lado, los picos detectados en el difractograma son utilizados para identificar las fases cristalinas presentes en la muestra.

Para materiales nanocristalinos, el tamaño de la partícula es un parámetro importante, el cual puede ser determinado por el ancho del pico correspondiente en XRD. El ancho completo a la mitad de la intensidad máxima (FWHM), se correlaciona al tamaño de la partícula [18].

2.5.7 Reflectividad de Rayos – X (XRR)

XRR (*x-ray reflectivity*) es una de las técnicas más precisas para el cálculo del grosor de películas delgadas y multicapas, así como, para determinar la rugosidad de superficies e interfaces [91,92]. Esta técnica normalmente utiliza una fuente de Rayos-X $\text{Cu } \alpha$.

La idea básica por detrás de XRR, es la de reflejar un haz de rayos-X desde una superficie plana, para después, medir la intensidad de los rayos-X reflejados en la dirección especular (ángulo reflejado igual al ángulo incidente). El patrón de interferencia

obtenido de los rayos-X reflejados contra el ángulo de incidencia, nos permite obtener de manera rápida y sencilla el grosor de película, partiendo de la diferencia angular entre los puentes de interferencia obtenidos, a partir de la siguiente fórmula:

$$t = \frac{\lambda/2}{(\text{sen}\theta_2 - \text{sen}\theta_1)} \approx \frac{\lambda/2}{\Delta\theta}$$

donde t , es el espesor de la capa, λ es la longitud de onda de los rayos-X, y θ es el ángulo de incidencia.

Con la amplitud de los puentes de interferencia, podemos evaluar cualitativamente la rugosidad de la interfaz, esto es, si obtenemos puentes con amplitud bien definida, la interfaz es abrupta; por el contrario, si los puentes de interferencia no están bien definidos, este es un indicativo de que la interfaz es más rugosa.

2.5.8 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Un análisis de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), es una técnica de caracterización, la cual nos proporciona información sobre el enlace químico o estructura molecular (cada enlace o grupo de enlace vibran a frecuencias características) de materiales orgánicos o inorgánicos [93]. En general, el objetivo de este tipo de espectroscopía, es el de medir a través de radiación infra-roja si una muestra absorbe o transmite luz para cada una de sus diferentes longitudes de onda.

2.5.9 Espectroscopía Elipsométrica de Ángulo Variable (VASE)

VASE (*variable angle spectroscopic ellipsometry*) es una de las técnicas ampliamente utilizadas en la mayoría de las industrias para la investigación de nuevos materiales y procesos. La teoría de un análisis elipsométrico se basa en las ecuaciones de reflexión o transmisión de Fresnel para luz polarizada [94]. Mediciones elipsométricas son comúnmente expresadas en términos de los ángulos Ψ y Δ :

$$\tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_p}{r_s}$$

donde r_p y r_s son los coeficientes de reflexión complejos de Fresnel para la luz polarizada p (en el mismo plano de incidencia) y s (perpendicular al plano de incidencia). $\tan \Psi$ es la amplitud del cociente de la luz polarizada bajo reflexión p y s, y Δ es el cambio de fase correspondiente. Normalmente las mediciones de los ángulos elipsométricos se efectúan en función de la longitud de onda y del ángulo de incidencia.

Muchos parámetros deseados de un material pueden obtenerse a partir de un análisis de VASE, tales como: *espesor de capa*, *rugosidad* de superficie y/o interfaz, y *constantes ópticas*. Para obtener algunos de los parámetros antes mencionados, es necesario utilizar modelos matemáticos [61] para hacer un acoplamiento a los datos experimentales obtenidos. El modelo de Cauchy [95] es utilizado para materiales semiconductores, así como para algunos dieléctricos. Este modelo asume que el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k), pueden representarse en función de una pequeña variación de la longitud de onda (λ) y una cola de absorción exponencial, respectivamente.

$$n(\lambda) = A + (B/\lambda^2) + (C/\lambda^4), \quad y \quad k(\lambda) = ae^{\beta[12400(1/\lambda-1/\gamma)]}$$

donde los seis parámetros A, B, C, la amplitud del coeficiente de extinción α , el factor exponencial β y el límite de banda de la energía de absorción γ , son los coeficientes de acoplamiento.

2.6 Técnicas de Caracterización Eléctrica

La siguiente es una breve introducción de las técnicas de caracterización eléctricas de los capacitores MOS siguiendo los libros de texto Streetman [17], Nicollian and Brews [48], Schroder [93] y Sze [96]. Se pretende dejar en claro, la mayor parte de los efectos de superficie en el comportamiento electrónico de estos dispositivos.

La constante dieléctrica o permitividad (ϵ), como una de las propiedades fundamentales de los materiales, define la capacidad de un dieléctrico para almacenar energía potencial eléctrica bajo la influencia de un campo eléctrico [97]. Esta es normalmente medida como capacitancia (C) contra voltaje aplicado (V) a través de la estructura bajo prueba.

La capacitancia total sobre el dispositivo (C_{tot}), consiste de dos capacitancias en serie. Una contribución constante es la capacitancia del óxido, C_{ox} , que sólo depende del área sobre la compuerta y del espesor del óxido. Por otra parte C_s , es la contribución del semiconductor dependiente del voltaje.

$$C_{tot} = \frac{C_{ox} C_s}{C_{ox} + C_s}$$

En acumulación, la capacitancia del semiconductor es grande debido a la presencia de portadores mayoritarios ($C_s \gg C_{ox}$), por tanto, $C_{tot} \approx C_{ox}$. En inversión, es creada una región de agotamiento, por lo que la influencia de ambas capacitancias (C_{ox} y C_s) debe ser considerada para la capacitancia total (C_{tot}).

La curva C-V muestra una dependencia con la frecuencia, como se puede ver en la figura 2.16. El voltaje aplicado tiene tanto una parte de dc como una contribución de una señal de ac muy pequeña ($V_{tot} = V_{dc} + V_{ac} \sin \omega t$). V_{ac} normalmente se selecciona entre 100 - 30 mV, y V_{dc} consta por lo general de un barrido inicial entre los 5 y los -5 V [98]. Si la frecuencia añadida a la señal de ac es baja, típicamente por debajo de 1 kHz, los portadores minoritarios en la interfaz semiconductor-aislante pueden seguir la señal de ac. Por tanto, la capacitancia de inversión se aproximará en este caso, a la capacitancia del óxido. Por otra parte, para altas frecuencias los portadores minoritarios no pueden seguir la señal de ac y la capacitancia del semiconductor dependerá del ancho de la capa de agotamiento. Por tanto, se consigue una capacitancia baja y constante en inversión. La capacidad para atraer portadores minoritarios a la interfaz dieléctrico/semiconductor, depende de la velocidad en la que éstos se generen en la región de agotamiento.

La figura 2.17 (a) muestra la distribución de carga y el circuito equivalente para la condición de acumulación. El V_{FB} , es el voltaje en el cual no existe carga en las placas del capacitor, y por tanto, no hay campo eléctrico a través del óxido. Su valor numérico depende del dopaje del semiconductor y de cargas residuales en la interfaz dieléctrico/Si.

La condición de agotamiento de la figura 2.17 (b), comienza cuando aplicamos un voltaje por arriba de V_{FB} (para el caso de p-Si). Una carga positiva es inducida a la interfaz metal-óxido y por tanto, esto conduce a que una carga negativa sea inducida a la interfaz

óxido-semiconductor. Esto se logra “empujando” todos los portadores móviles positivos (huecos), quedando expuestas cargas fijas negativas de los aceptadores en la interfaz. De aquí, que la superficie del semiconductor queda agotada de portadores móviles dejando atrás un espacio de carga negativa (región de agotamiento). El espesor de la capa de agotamiento se incrementa conforme el voltaje de compuerta aumenta, debido a que más huecos son alejados de la superficie dejando un espacio mayor de carga negativa fija. Por tal motivo, la capacitancia de la región de agotamiento disminuye y por ende, la C_{tot} disminuye conforme el voltaje de compuerta se hace más positivo.

Si aplicamos un voltaje por arriba del V_T , la superficie del semiconductor invierte su tipo de conducción de Si tipo p a Si tipo n (para nuestro caso en particular de la figura 2.17), es por eso que a la condición de la figura 2.17 (c) se le denomina inversión. Por tal motivo, cuando el voltaje aplicado es igual al V_T , el espesor de la capa de agotamiento alcanza su máximo y por tanto, la capacitancia por unidad de área de la capa de agotamiento alcanza un valor mínimo.

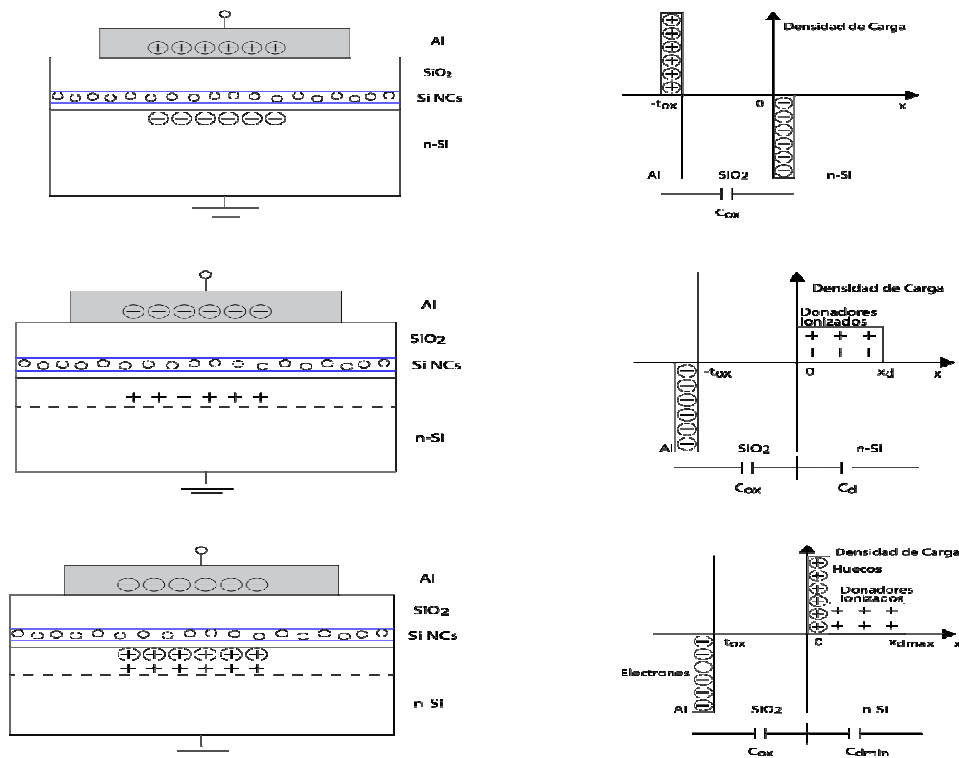


Figura 2.17. Sección transversal esquemática de un capacitor MOS (izquierda) y la distribución de carga (derecha) en las regiones de acumulación (a), agotamiento (b) e inversión (c).

Para los capacitores utilizados en este trabajo, con aluminio (Al) como metal de compuerta, el voltaje de banda plana habrá cambiado de su valor ideal y, la razón es que el voltaje de banda plana depende de la diferencia entre las funciones de trabajo del metal y del semiconductor. La función de trabajo difiere para diferentes metales y aún para el mismo metal la función de trabajo difiere para diferentes orientaciones superficiales. El voltaje de banda plana puede cambiar todavía un poco más, debido a cargas en el óxido o por los estados superficiales en la interfaz Si/SiO₂ [17]. Por tanto, la curva C-V puede ser utilizada para caracterizar la calidad electrónica de la estructura; esto es posible determinando si hay cargas móviles o fijas en el óxido, o si hay estados superficiales. La calidad de la interfaz puede ser fácilmente observada a través de la pendiente de la curva C-V en la región de transición entre acumulación e inversión, es decir, mientras más pronunciada sea la pendiente, menor será la densidad de defectos en la interfaz [10,47].

Para las estructuras MIS que contienen Si NCs, se espera observar un cambio paralelo (ciclo de histéresis) en la curva de capacitancia dependiente del voltaje aplicado. Este cambio en el voltaje de banda plana V_{FB} (Fig. 2.18), determinará el efecto de memoria y la duración de este nuevo valor de V_{FB} será clave para el tiempo de retención de carga de dichas estructuras.

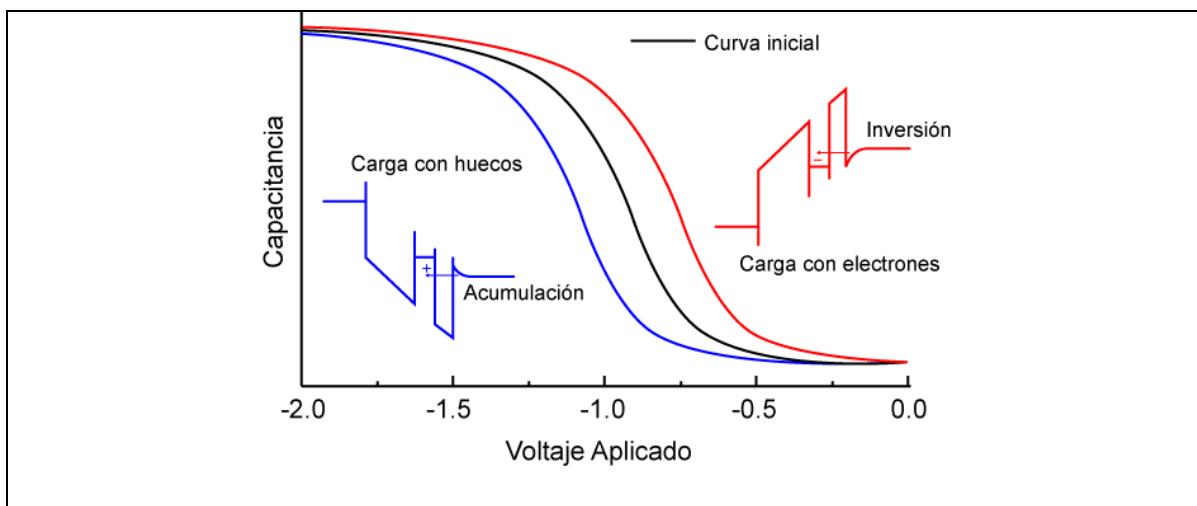


Figura 2.18. Características capacitancia contra voltaje (C-V) esquemáticas para una estructura MIS que contiene nanocristales de silicio. Este ejemplo en particular muestra una curva inicial (negro), curva de carga con huecos (azul) y curva de carga para electrones (roja).

Curvas de conductancia contra voltaje (G-V) son comúnmente hechas en paralelo con equipos de medición LCR. Con el ancho y la forma del pico obtenido de la conductividad en la región de transición entre acumulación e inversión, es posible analizar estados de interfaz o defectos relacionados con la matriz dieléctrica.

2.6.2 Características I-V

Mediciones de Corriente contra Voltaje aplicado, son comúnmente utilizadas para analizar las propiedades eléctricas de dispositivos MOS. Como ya se mencionó anteriormente, un dieléctrico de compuerta idealmente no conduce ninguna corriente, pero en dieléctricos reales, siempre habrá alguna corriente de fuga a través de algún efecto de tunelaje, la cual variará dependiendo del voltaje aplicado o el campo eléctrico a través del óxido.

Por esta razón, características corriente contra voltaje (I-V) son hechas sobre dispositivos MIS con el objetivo de estudiar los mecanismos de transporte que ocurren en este tipo de estructuras bajo la influencia de un campo eléctrico.

Se han reportado una gran variedad de mecanismos de transporte en películas dieléctricas que contienen NCs de Silicio, como: tunelaje directo [99], Fowler-Nordheim [100-102], emisión Shottky [103] y Poole-Frenkel [104,105], bloqueo de Coulomb [106,107] y percolación [108]. Cada uno de estos mecanismos es de gran importancia dependiendo de los parámetros utilizados para la fabricación de las estructuras MIS y la aplicación de nuestro interés.

Tomando en cuenta la información establecida por el autor S. Sze [96], los procesos de conducción básicos en dieléctricos homogéneos son:

(1) Conducción óhmica con una densidad de corriente (J) descrita como:

$$J \propto E \exp[-E_a / kT]$$

donde E es el campo eléctrico aplicado, E_a es la energía de activación térmica y k es la constante de Boltzmann.

(2) Emisión Schottky

$$J \propto T^2 \exp\{[-q\Phi_b - (qE/4\pi\epsilon_i)^{1/2}]/kT\}$$

que corresponde a una emisión termiónica a través de la interfaz metal/dieléctrico o dieléctrico-semiconductor, donde q es igual a 1.6×10^{-19} C, Φ_b es la altura de la barrera, ϵ_i es la permitividad dinámica del dieléctrico.

(3) Emisión Poole-Frenkel

$$J \propto E \exp\{[-q\Phi_b - (qE/4\pi\epsilon_i)^{1/2}]/kT\}$$

que corresponde a una oxidación térmica asistida por el campo de electrones atrapados en la banda de conducción.

(4) conducción por tunelaje

$$J \propto E^2 \exp[-4(2m^*)^{1/2}(2\Phi_b)^{3/2}/3q\hbar E]$$

que toma lugar del nivel desde el nivel de Fermi del metal o del semiconductor hasta la banda de conducción del dieléctrico; en el caso particular de nanopartículas semiconductoras en una matriz dieléctrica, ésta puede ocurrir entre las mismas nanopartículas vecinas. El mecanismo de tunelaje puede ser directo o de Fowler-Nordheim, como se explicó anteriormente en este capítulo.

(5) Corriente limitada por carga espacial

$$J \propto 8\epsilon_i\mu V^2/9d^3$$

donde d es la distancia entre los contactos (el espesor del dieléctrico) y μ es la movilidad de arrastre de los portadores. Esta corriente toma lugar en materiales dieléctricos cuando portadores son inyectados sin compensación de carga.

Capítulo 3: Síntesis de Películas Delgadas con NPs de Silicio: Diseño

Este capítulo contiene una breve explicación sobre los métodos utilizados en este trabajo para depositar experimentalmente las películas de SiO_x y de SiO_2 (películas delgadas), resaltando los atributos de interés de éstas, en este trabajo. Los procesos de fabricación aquí utilizados son compatibles con la infraestructura de manufactura existente en la industria electrónica para la fabricación de circuitos integrados de tecnología MOS.

3.1 Materiales y Preparación de Substratos

Todas las estructuras aquí descritas fueron fabricadas sobre obleas de Si tipo p y n (100) con una resistividad de $1 \Omega\text{cm}$ y $4\text{-}6 \Omega\text{cm}$ respectivamente, mantenidas a temperatura ambiente. Antes de la deposición de películas dieléctricas, las obleas fueron químicamente limpiadas siguiendo los estándares para los procedimientos de fabricación microelectrónica. Las etapas que involucran a este proceso son: remover la contaminación orgánica mediante $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$ mezcla 1:1 por 15 minutos, enjuagar en agua desionizada por 5 minutos, remover la capa de oxidación nativa utilizando una solución diluida de $\text{HF:H}_2\text{O}$ 1:10 por 30 segundos, enjuagar en agua desionizada nuevamente por 20 minutos y, finalmente secar [109].

Es importante destacar que los procesos de limpieza y manipulación de las obleas deben hacerse sobre ambientes controlados [110], ya que el comportamiento de los dispositivos fabricados se ve ampliamente afectado por la cantidad de contaminantes presentes durante los procesos de fabricación.

3.2 Descripción de Muestras Fabricadas

Para la *caracterización estructural*, se utilizaron únicamente muestras con una capa de SiO_x evaporada térmicamente con un espesor aproximado de 15 nm, depositada sobre un sustrato de silicio cristalino (100). Las muestras fabricadas tienen composiciones en su contenido de oxígeno de x=1.3 (muestras del tipo A) para unas y x=1.15 (muestras del tipo B) para otras, las cuales fueron establecidas inicialmente por las condiciones de deposición.

La Tabla 3.1 muestra la figura esquemática de cada una de las muestras fabricadas. Los números 1, 2 y 3 de la tabla indican el tratamiento térmico que recibieron las muestras después de la deposición.

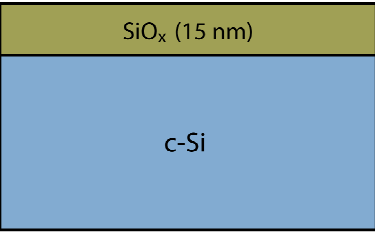
MUESTRA	1	2	3
	Muestras Tipo A		
	SiO _x (x = 1.3) (Evaporación Térmica)		
Muestras Tipo B			
SiO _x (x = 1.15) (Evaporación Térmica)			

Tabla 3.1. Películas delgadas de SiO_x con diferente composición depositadas sobre silicio cristalino.

Los números 1, 2 y 3 indican el proceso de recocido (temperatura/tiempo) al cual fueron sometidas las muestras tal y como se describe a continuación:

- (1) 250 °C/30min Por estabilización de la película a temperaturas ordinarias.
- (2) 700 °C/60min Para la formación de nanopartículas amorfas de silicio.
- (3) 1000 °C/60min Para la formación de nanocristales de Silicio (Si NCs).

Los procesos de recocido 1 y 2 se realizaron en un ambiente (atmósfera) de Ar, mientras que el proceso 3 en N₂. A las muestras del tipo (1) por obvias razones las llamaremos *muestras de control*, mientras que a las muestras (2) y (3), *muestras recocidas*.

Como parte de la caracterización estructural, también se fabricaron capas SiO₂ sobre sustratos de silicio cristalino. Varios juegos de películas de SiO₂ en muestras de control y recocidas fueron obtenidas mediante espurreo reactivo por magnetrón de radio frecuencia, bajo diferentes condiciones de deposición (variación de la potencia y el cociente de la presión parcial de los gases Ar y O₂) y, posteriormente se caracterizaron estructuralmente algunas de estas muestras para observar la influencia que tiene el proceso de recocido sobre estas mismas. La tabla 3.2 muestra la sección transversal esquemática de las muestras con una capa de SiO₂ espurreada sobre silicio cristalino.

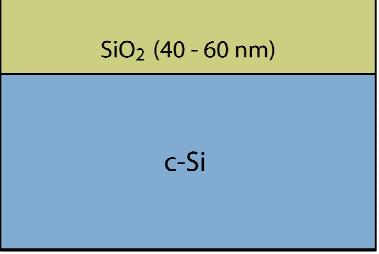
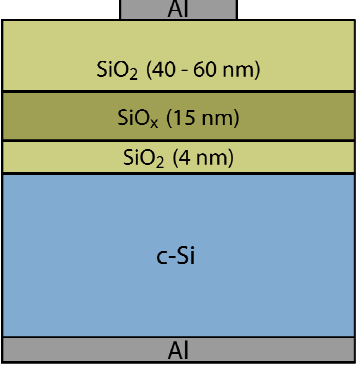
MUESTRA	Control (sin recocido)	Recocidas (1000°C/60 min)
	<p align="center">Tipo óxido de compuerta</p> <p align="center">SiO₂ (dióxido de silicio)</p> <p align="center">espurreo reactivo por magnetron r.f.</p>	

Tabla 3.2. Películas de SiO₂ depositadas por espurreo r.f. sobre sustratos de silicio cristalino.

Para el *análisis eléctrico*, se fabricaron dos tipos de estructuras MIS con las siguientes capas dieléctricas descritas en la tabla 3.3, depositadas sobre sustratos de Si cristalino tipo n y p:

Estructura MIS	Número de capas dieléctricas
	<p align="center">Tricapa dieléctrica</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Óxido térmico de ~4 nm. 2. PVD para la formación de una capa de SiO_x de ~15 nm. 3. Espurreo RF para formar una capa de SiO₂ de ~60 nm.

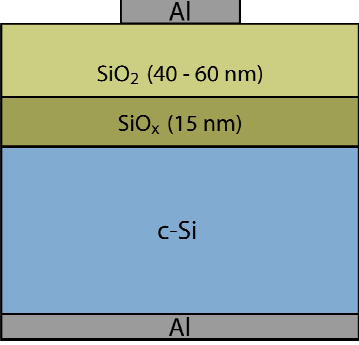
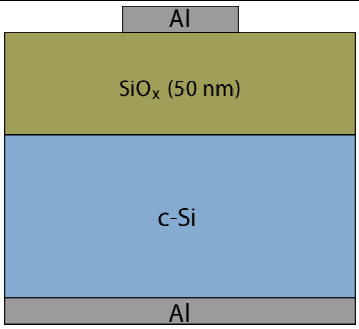
	<p style="text-align: center;">Bicapa dieléctrica</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. PVD para la formación de una capa de SiO_x de ~15 nm. 2. Espurreo RF para formar una capa de SiO₂ de ~40 nm.
	<p style="text-align: center;">Monocapa dieléctrica*</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. PVD para la formación de una capa de SiO_x de ~ 50 nm.

Tabla 3.3. Estructuras MIS con triple, doble y una sola capa dieléctrica depositadas inicialmente.

***nota: estas estructuras MIS con monocapa dieléctrica, fueron propuestas después de observar los resultados obtenidos de las estructuras MIS con Tricapa y Bicapa. El proceso de recocido de estas estructuras con monocapa dieléctrica, se describe más adelante en el capítulo 5, sección 5.2.**

Subsecuentemente a la deposición de estas capas, se realizaron los procesos de recocido 1 (250°C/30 min) y 3 (1000°C/60 min) anteriormente descritos, y otro recocido más a 1000°C por 30 minutos para diferentes juegos de estructuras MIS con tricapa dieléctrica, con excepción de las estructuras con monocapa en las cuales se utilizaron procesos de recocido de doble etapa*. Por último se depositó aluminio (~ 200 nm) con patrones circulares sobre la matriz dieléctrica, para formar el contacto de compuerta de la estructura y también se evaporó Al como contacto óhmico sobre toda la parte inferior de la oblea, formando de esta manera capacitores con $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ de área activa.

3.3 Evaporación Térmica de SiO_x

Para la formación de capas de SiO_x (enriquecidas con silicio), se utilizó evaporación térmica de monóxido de silicio (SiO) [111] en un ambiente de vacío de 1×10⁻³ Pa. El equipo utilizado para evaporación es un VEB HOCHVAKUUM DRESDEN modelo B55.3.

La figura 3.1, muestra un esquemático [111] del equipo de evaporación utilizado para la deposición de películas de SiO_x analizadas en este trabajo. El equipo cuenta con un bote de tantalio (Ta) de 2×1 cm de base y 1 cm de altura, donde se coloca el material blanco (SiO), colocado a una distancia de 15 cm del disco rotatorio donde se encuentra el substrato. El bote se encuentra dentro de un cilindro de molibdeno (Mo) para el control de la dirección del flujo de evaporación. El espesor y la tasa de deposición de la películas fueron monitoreadas en tiempo real por una microbalanza de cuarzo oscilante.

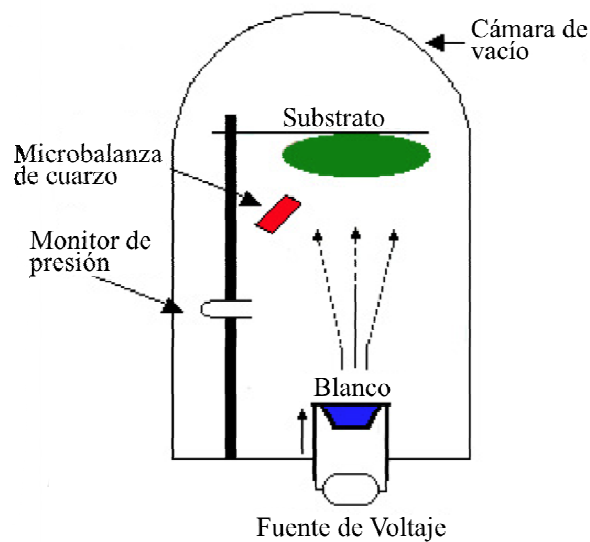


Figura 3.1. Sistema esquemático de evaporación térmica utilizado para la deposición de capas de SiO_x.

La calidad de capas SiO_x depositadas mediante evaporación térmica de SiO, depende de las condiciones de deposición tales como, la tasa de deposición y la temperatura del substrato. Por ejemplo, a mayor tasa de deposición, menor probabilidad de que los átomos alcancen su estado de menor energía y de esta manera el arreglo atómico es menos denso, dando lugar a capas que poseen tensiones internas y un alto índice de porosidad. De manera general, las capas depositadas a una presión

relativamente alta ($> 10^{-3}$ Pa) presentan alta porosidad y son mecánicamente inestables [112]. Por esta razón, capas estables se obtienen a bajas presiones y con una baja tasa de deposición [113,114].

Para los procesos de evaporación utilizados en este trabajo, los resultados de espectroscopía RBS (*Rutherford backscattering spectrometry*) mostraron que capas de SiO_x depositadas a baja presión ($\leq 10^{-3}$ Pa) y con una variación de la tasa de deposición entre 0.2 – 6.0 nm/s, son homogéneas a lo largo de su profundidad y su contenido de oxígeno (x) varía en un rango amplio de 1.6 – 1.1 [111].

Otro equipo de evaporación muy similar, fue utilizado para depositar Al para formar los contactos metálicos de las estructuras MIS fabricadas para caracterización eléctrica.

3.4 Espurreo Reactivo RF de SiO_2

Espurreo es una técnica ampliamente utilizada para la deposición de capas delgadas dieléctricas como los óxidos de compuerta en transistores de efecto de campo [115,116] y transistores de película delgada (TFT) [117,118].

Para la deposición de la capa de SiO_2 de compuerta se utilizó espurreo reactivo, donde una pequeña cantidad de gas oxígeno, se mezcla con el gas inerte (Ar) utilizado para espurreo. Después de que el material es espurreado desde el blanco (Si puro), éste reacciona con el gas, por lo que la película depositada resulta en un material diferente, es decir, resulta en un óxido del material blanco.

Películas de dióxido de silicio (SiO_2) con espesores entre los 40 y 60 nm se depositaron mediante espurreo (*reactive r.f. magnetron sputtering*) bajo las siguientes condiciones: una frecuencia de 13.56 MHz, potencia aplicada de 280 W y una presión total de 30 mTorr. El cociente de la presión parcial entre O_2 y Ar ($R=p(\text{O}_2)/p(\text{Ar})$), fue variado entre un 15 % y un 0.03 %.

La figura 3.2 muestra el esquemático del sistema de espurreo utilizado para la deposición de películas de SiO_2 . El blanco es conectado a una fuente de alimentación de radiofrecuencia (r.f.), mientras que el substrato se deja flotante (sin conexión).

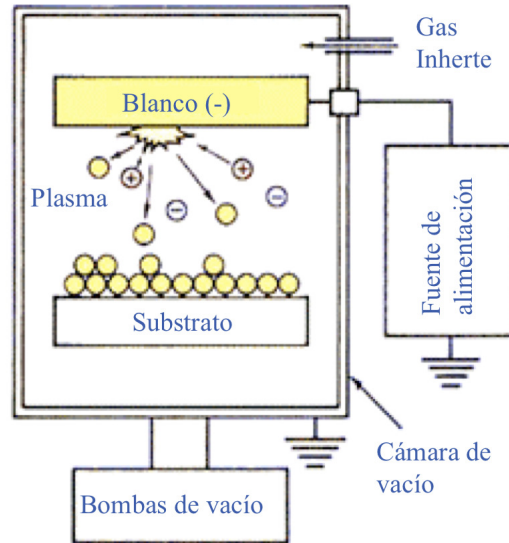


Figura 3.2. Sistema esquemático de espurreo reactivo utilizado para la deposición de capas de SiO_2 .

Primeramente se colocaron los sustratos dentro de la cámara de vacío para posteriormente bombear hasta alcanzar la presión requerida por el proceso. El espurreo empieza cuando el ciclo negativo de la señal RF es aplicado al material blanco, causando un plasma o una descarga luminiscente. Los iones de gas cargados positivamente generados en la región del plasma, son atraídos a una velocidad muy alta hacia el blanco polarizado negativamente. Esta colisión crea una transferencia de ímpetu y desaloja partículas atómicas del blanco. Estas partículas viajan por la cámara y son depositadas como película delgada sobre la superficie de los sustratos [119].

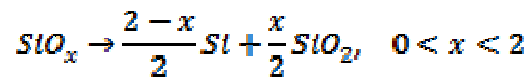
3.5 Oxidación Térmica de Si.

En microfabricación, la oxidación térmica es una manera de producir una delgada capa de óxido sobre la superficie de una oblea semiconductor. Para las estructuras del tipo tricapa dieléctrica, previo a la deposición de la capa de SiO_x evaporada térmicamente, se creció térmicamente (850°C) una capa de óxido de silicio de aproximadamente 4 nm de espesor, en un ambiente de oxidación en seco (O_2), para lograr un dieléctrico que actuara como óxido de tunelaje con una buena interfaz eléctrica entre la capa de SiO_x y el Silicio cristalino [4]. Como es bien sabido, el óxido térmico es un dieléctrico de muy alta calidad

y sus enlaces químicos en la interfaz c-Si/SiO₂, son en su mayoría satisfechos [120]. Para crecer el óxido térmico aquí estudiado se utilizó un horno horizontal convencional con un bote de cuarzo a una temperatura estable de 850°C/150 seg.

3.6 Crecimiento de Nanocristales de Silicio: Recocido

Las muestras para análisis estructural, así como las fabricadas para su caracterización eléctrica, fueron sometidas a diferentes procesos de recocidos descritos al inicio de este capítulo (250, 700 y 1000°C). El objetivo de este tratamiento térmico fue primeramente para estabilizar las capas depositadas por evaporación de las muestras bajo estudio (250 °C/30min) y, del mismo modo, al incrementar la temperatura y el tiempo de recocido (700 °C y 1000 °C por 1 h), pretendíamos obtener un autoformación de nanopartículas de silicio amorfas y cristalinas respectivamente, en una matriz con una composición estequiométrica o muy cerca del compuesto SiO₂. Para películas de SiO_x recocidas a altas temperaturas (600-1100 °C), el proceso de separación de fase toma lugar de la siguiente manera [121]:



El horno utilizado para los procesos de recocido de las muestras bajo estudio, es un equipo estándar de tres tubos de cuarzo horizontales, utilizado comúnmente en fabricación microelectrónica en los procesos de oxidación y recocido.

Capítulo 4: Caracterización Microestructural: Experimentación y Resultados

Este capítulo muestra los resultados obtenidos a través de la mayoría de las técnicas de caracterización microestructural discutidas en el marco teórico de este trabajo. Los resultados estructurales fueron, en la mayoría de los casos, corroborados por una o más técnicas de caracterización, todo esto para mejorar la calidad y la interpretación de los resultados obtenidos.

Las muestras analizadas estructuralmente, fueron películas de SiO_x evaporadas térmicamente con las composiciones y los parámetros discutidos en el capítulo anterior. Del mismo modo, algunas muestras con SiO_2 espureado, fueron caracterizadas para observar la calidad del óxido de compuerta utilizado en las muestras fabricadas (estructuras MIS) para caracterización eléctrica.

4.1 TEM: Preparación de muestras.

Microscopía de transmisión electrónica (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) fue realizada con un equipo JEOL 2100 de 200 kV con una resolución punto a punto de 0.22nm. Muestras del tipo A y B (SiO_x con composiciones, $x=1.3$ y 1.15 respectivamente), fueron preparadas detalladamente para observar minuciosamente detalles atómicos que nos revelaran las propiedades de las capas bajo estudio (SiO_x), en muestras de control y recocidas (250°C y 1000°C respectivamente).

Previo a correr la microscopía, se realizó el siguiente proceso detallado de preparación de las muestras para realizar micrografías de vista superficial (*plan view*): Primeramente adelgazamos mecánicamente con papel lija (SiC) pedazos pequeños de la muestra ($\sim 2 \times 4$ mm) por el lado inferior (parte opuesta a la capa de SiO_x) del silicio cristalino, hasta alcanzar un espesor aproximado de $25 \mu\text{m}$. Posteriormente utilizamos un

proceso de fresado por iones Argón (*ion milling*) en vacío (nuevamente por la parte inferior y protegiendo al resto de la muestra con una “rondana” de cobre), montando la muestra sobre un pequeño engrane circular y haciendo rotar la muestra 360 grados con un ángulo de incidencia del haz de entre 15° y 10° , hasta alcanzar el espesor deseado (transparencia electrónica). Durante este proceso, la superficie de la película de SiO_x fue cuidadosamente limpiada y protegida con un placa de cristal de cuarzo para evitar contaminantes y daños estructurales de la película.

En la etapa de fresado, los iones son acelerados a 5 kV y una corriente de $8 \mu\text{A}$, manteniendo la temperatura de la cámara de fresado con nitrógeno líquido, para evitar el sobrecalentamiento de la muestra (o dañar la estructura atómica de la película). Un láser es dirigido al centro de la muestra mientras el proceso de fresado avanza, de tal modo, que este último se interrumpa cuando el láser atraviese la muestra, indicando que la muestra esta lista para TEM. La Fig. 4.1 muestra la sección transversal esquemática de las muestras adelgazadas mecánicamente (Figura 4.1 a) y después del fresado por iones (figura 4.1 (b)). Es importante destacar que el bombardeo de iones provoca en la zona de remoción, una delgada región amorfa del material como se muestra en la figura 4.1 (b), debido a la transferencia de ímpetu de los iones de Ar a los átomos adyacentes al haz.

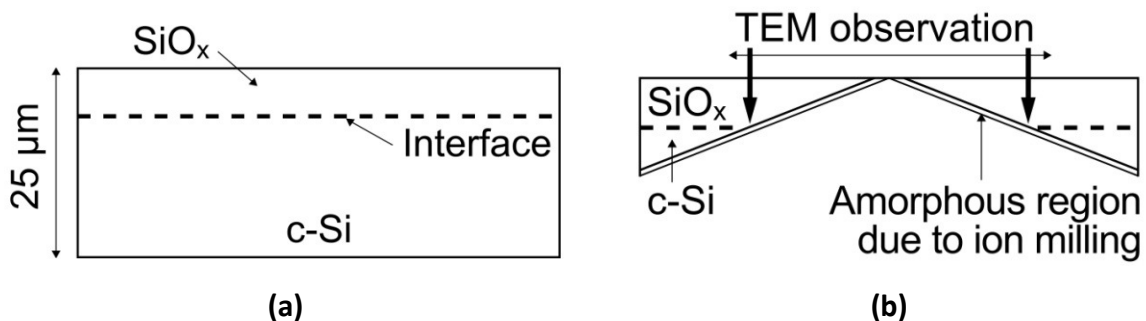


Figura 4.1. Modelo esquemático transversal de las muestras para observar en TEM, después del adelgazamiento mecánico (a) y después del fresado por iones (b).

Para la preparación de muestras de sección transversal [122] (*crosssectional view*), se utilizaron los mismos procesos de pulido (adelgazamiento mecánico y fresado por iones) aplicados en ambos lados, esto es, se pegaron pares de muestras (control y

recocida), de tal forma que película y película quedaran unidas, para posteriormente adelgazar las dos áreas transversales adyacentes a las capas de SiO_x . El proceso de bombardeo de iones se hizo simultáneamente por ambos lados, es decir, la muestra una vez adelgazada mecánicamente se montó en el centro del engrane sujetador y se colocaron en ambos lados “rondanas” de cobre con un orificio de 1 mm, para proteger el resto de la muestra mientras el fresado de iones avanza. En la figura 4.2, se ilustra la sección transversal esquemática de las muestras preparadas para observación de sección transversal (XTEM), después del adelgazamiento mecánico (figura 4.2 (a)) y después del fresado por iones por ambos lados de la muestra (figura 4.2 (b)). Durante el proceso de observación XTEM, el haz de electrones puede dirigirse hacia zonas más delgadas o gruesas (dentro de ~ 100 nm), de modo que puedan distinguirse diferentes detalles estructurales a lo largo de toda la película.

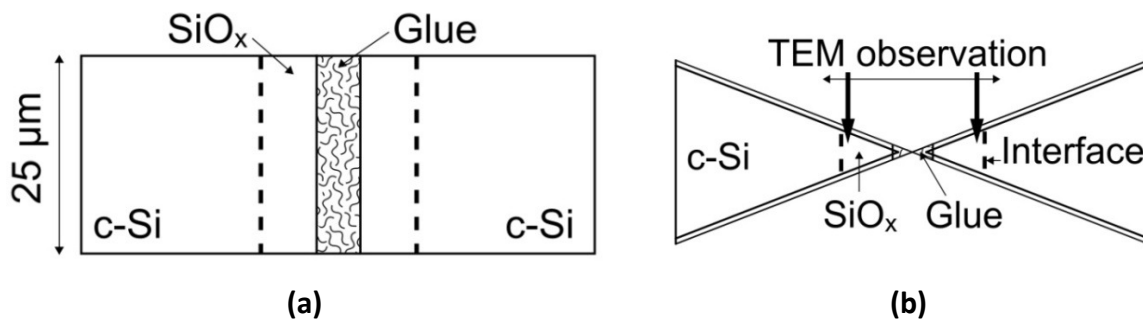


Figura 4.2. Modelo esquemático transversal de las muestras para observar en modo XTEM, después del adelgazamiento mecánico (a) y después del fresado por iones (b).

4.2 Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM): Resultados de microscopía.

TEM nos proporciona una imagen física de la muestra, sin embargo, debemos recordar que la imagen obtenida es una proyección de una muestra tridimensional (ya que la muestra tiene un grosor determinado). Para obtener información sobre las propiedades estructurales de este tipo de películas (SiO_x) y la existencia de nanocristales de Si después de un proceso de recocido a altas temperaturas, se utilizó TEM como ya se

mencionó anteriormente, en sus dos diferentes modalidades: en vista superficial y en sección transversal.

En todas las imágenes TEM obtenidas de las muestras de control (250°C/30 min), se observó una matriz completamente amorfa en muestras del tipo A y B (composiciones de la capa de SiO_x de $x=1.3$ y 1.15 respectivamente), es decir, no se observó ningún arreglo cristalino de átomos. Las figuras 4.3 (a) y (b) muestran las micrografías TEM de vista superficial de las muestras de control A1 y B1, respectivamente. Si analizamos detalladamente las dos imágenes, el arreglo atómico luce completamente amorfo de acuerdo a la escala de 5 nm, indicada con una línea horizontal en la parte inferior-izquierda de cada una de las imágenes.

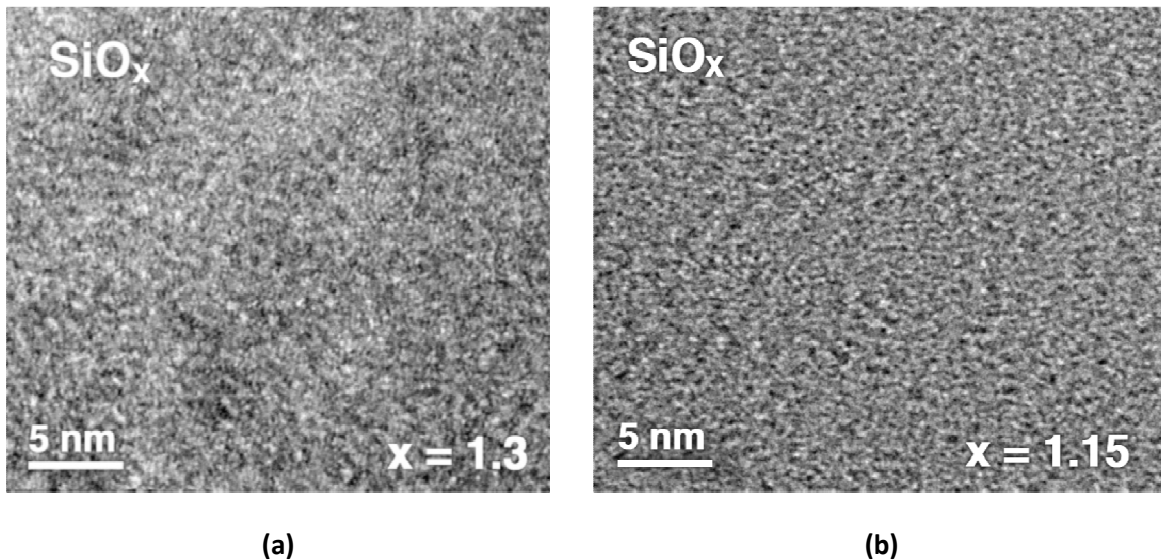


Figura 4.3. Micrografía TEM de vista superficial sobre películas de SiO_x en muestras de control (recocidas a 250 °C) con una composición en su contenido de oxígeno de $x = 1.3$ (a) y $x = 1.1$ (b), con una escala indicada de 5 nm.

Las figuras 4.4 (a) y (b), muestran las micrografías XTEM obtenidas de las mismas muestras de control A1 y B1 respectivamente. En estas últimas, se puede observar una interfaz c-Si/ SiO_x muy abrupta (~ 2 monocapas atómicas) y una vez más una matriz de SiO_x completamente amorfa. Considerando nuevamente la escala indicada, y tomando en

cuenta el espaciamiento interatómico de 0.313nm en la dirección (111) del sustrato de Si cristalino (c-Si) [123], el grosor de la película de SiO_x para la muestra A1 (figura 4.4 (a)) es de $\sim 16\text{nm}$, medido desde la interfaz c-Si/ SiO_x , hasta la interfaz SiO_x /epóxico, mientras que para la muestra B1 (figura 4.4 (b)) es de $\sim 13\text{nm}$.

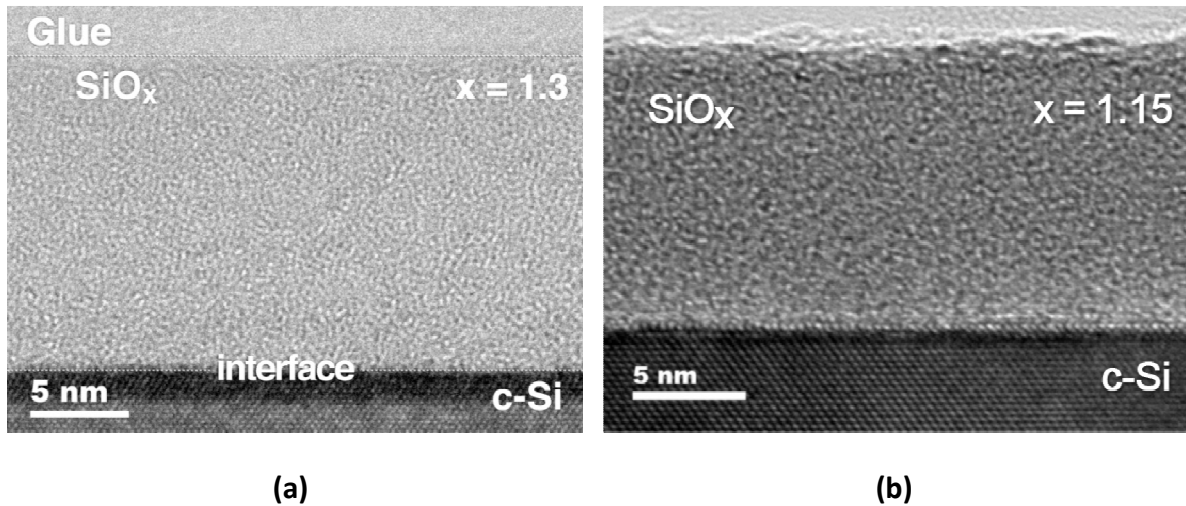


Figura 4.4. Micrografía XTEM sobre películas de SiO_x en muestras de control (250°C/30 min) con una composición de $x = 1.3$ (a) y $x = 1.15$ (b).

Para las muestras recocidas del tipo A3 y B3 (1000°C/60 min), se realizó al igual que en muestras de control, microscopía TEM en ambas modalidades. Figuras 4.5 (a) y (b), muestran las imágenes de TEM en vista superficial obtenidas de las muestras recocidas con composiciones de $x=1.3$ y 1.15 respectivamente. En la micrografía presentada en la figura 4.5 (a), se observa la existencia de nanocristales de silicio (arreglos atómicos periódicos con orientaciones aleatorias encerrados dentro de los círculos de color blanco) con un diámetro de $\sim 4\text{-}5\text{ nm}$, rodeados por una matriz amorfa. Por otro lado, la figura 4.5 (b), muestra también nanocristales de silicio con un diámetro de $\sim 5\text{-}6\text{ nm}$, distribuidos aleatoriamente en una matriz también amorfa y distribuidos de forma aleatoria al igual que en muestras con la otra composición.

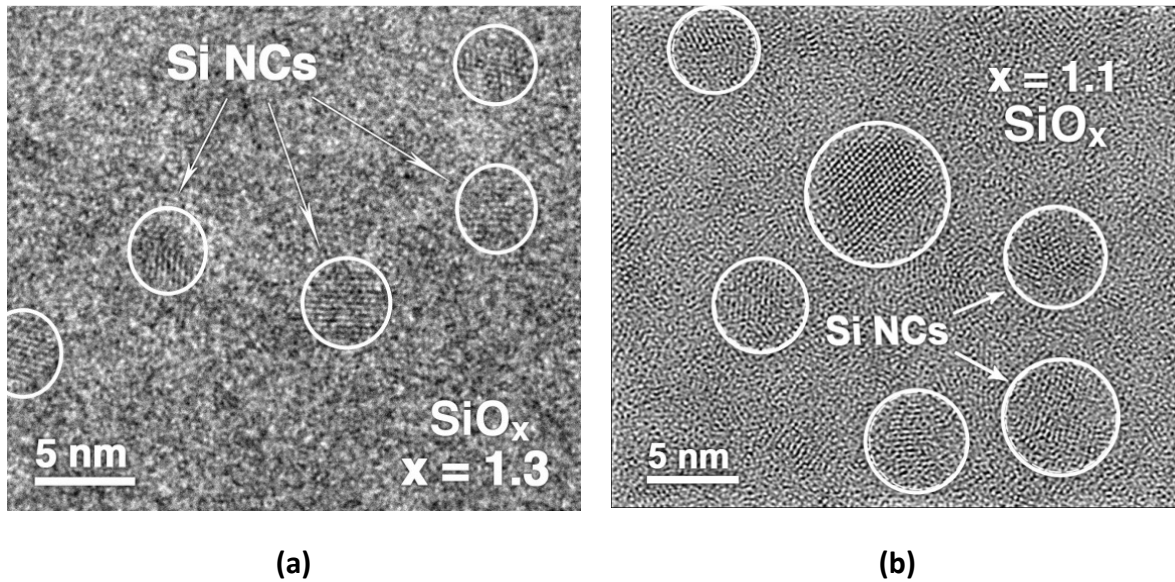


Figura 4.5. Microscopía TEM de vista superficial sobre películas de SiO_x con una composición de $x=1.3$ (a) y $x=1.15$ (b), después de un recocido a 1000°C por 60 min.

Debido a la resolución de las imágenes y la escala de éstas, es posible que a simple vista no sea tan sencillo observar el arreglo cristalino de estas partículas, pero, si observamos detalladamente y comparamos el área dentro de los círculos con la matriz que se encuentra por fuera de éstos, se observa una secuencia lineal de puntos con más brillo dentro de los círculos, esto es, átomos de Si ordenados en planos cristalinos que forman nanopartículas cristalinas auto-ensambladas en una matriz de óxido, después de haber sido sometidas las muestras a un proceso de recocido de 1000°C por 60 minutos.

En la figura 4.6 (a) y (b), se muestran las imágenes XTEM (sección transversal) para las muestras del tipo A3 y B3 ($x=1.3$ y 1.15 , recocidas a $1000^\circ\text{C}/60$ min) respectivamente. Nuevamente observamos la presencia de Si NCs con el mismo diámetro obtenido de las imágenes TEM en vista superficial arriba presentadas ($\sim 4\text{-}5$ nm para las muestras del tipo A3 y $\sim 5\text{-}6$ nm para muestras B3). El grosor de la capa de SiO_x en la figura 4.6 (a) es de ~ 14 nm y la interfaz se observa un poco más rugosa ($\sim 3\text{-}4$ monocapas (MCs)) para este tipo de muestras del tipo A3 ($x=1.3$). En la figura 4.6 (b) se observa la imagen XTEM de la muestra del tipo B3 ($x=1.15$, $1000^\circ\text{C}/60$ min), donde se observa la formación de nanocristales de silicio con orientaciones aleatorias (observe las diferentes orientaciones de los planos

cristalinos dentro de los círculos blancos) y distribuidos casi en un solo plano separado del sustrato de Si por aproximadamente 3-4 nm de una matriz completamente amorfa. En esta imagen, no es posible distinguir toda la capa óxido tanto por la zona como por la orientación del haz de electrones seleccionada en la corrida TEM.

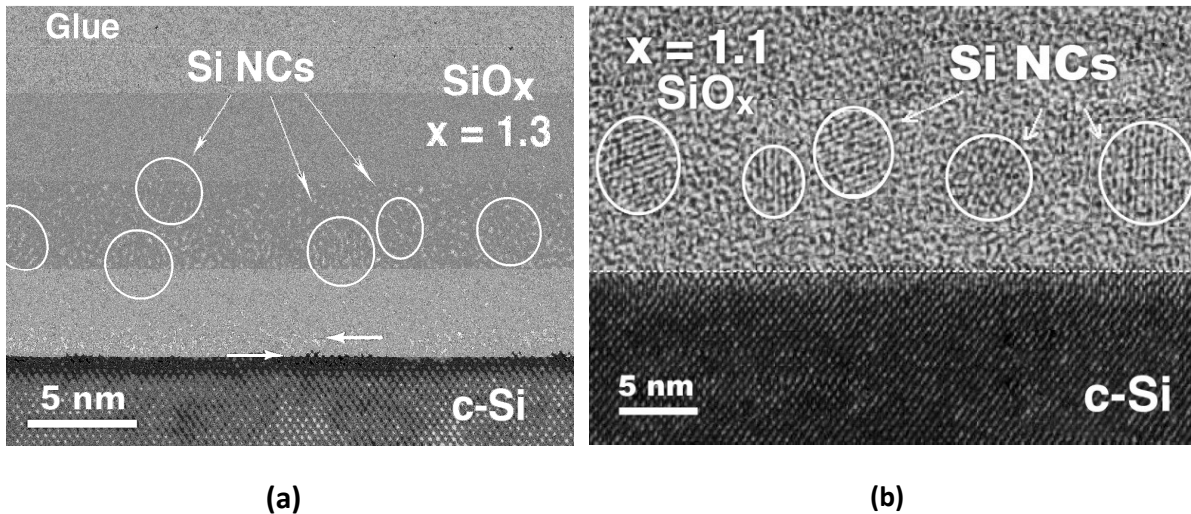


Figura 4.6. Micrografía XTEM sobre películas de SiO_x en muestras recocidas a 1000 °C por 60 minutos, con una composición de $x = 1.3$ (a) y $x = 1.1$ (b).

Si movemos el haz de electrones de nuestro TEM y lo dirigimos de tal modo que la imagen obtenida corresponda a una parte de la película con un poco más, o un poco menos de espesor (entre ~ 50 y 100 nm), es posible distinguir algunos otros detalles estructurales importantes de la interfaz $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ en muestras recocidas. Las figuras 4.7 (a) y (b), ambas muestran imágenes XTEM obtenidas nuevamente de la muestra del tipo A3 ($x=1.3$, $1000^\circ\text{C}/60$ min), donde se observa la existencia de átomos de Si con la misma orientación del sustrato (observe el crecimiento epitaxial sobre el sustrato de silicio cristalino), formando cúmulos aleatorios de $\sim 4-6$ MCs a lo largo de la interfaz.

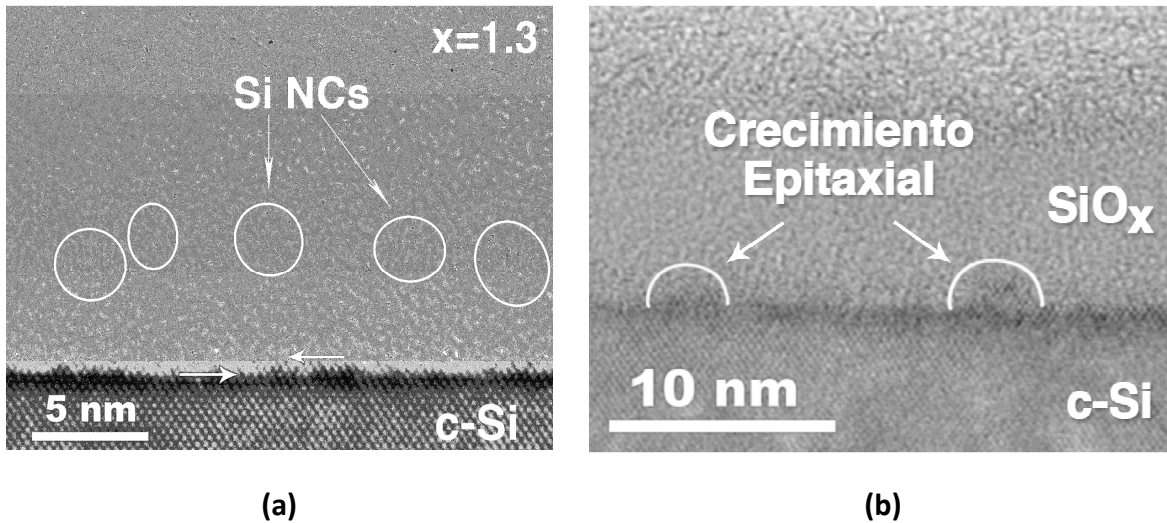


Figura 4.7. Imágenes XTEM de capas de SiO_x ($x = 1.3$) en muestras recocidas enfocadas a espesores entre 50 – 100 nm. Espesor más delgado (a) y espesor más grueso (b), donde se observa un crecimiento epitaxial sobre la superficie del sustrato de silicio.

La micrografía XTEM de figura 4.7 (b), corresponde a una parte de la muestra del tipo A3 con un poco más de espesor. En esta imagen es posible distinguir de forma más clara el crecimiento epitaxial (semicírculos blancos) antes mencionado, comparado con el de la imagen 4.7 (a), donde se observa una zona de mayor brillo en la interfaz c-Si/SiO_x que no permite distinguir con exactitud el límite de la zona cristalina. El tamaño de los nanocristales crecidos sobre el sustrato de silicio, delimitados por los semicírculos de color blanco de la figura 4.7 (b), es de $\sim 3-4$ nm de diámetro, como se observó en las imágenes anteriores XTEM de las muestras del tipo A3. Debido a que la micrografía de la figura 4.7 (b) está enfocada a una sección con más espesor (con una matriz amorfa más abundante) y a las diferentes orientaciones aleatorias de los NCs de Si dentro de la matriz amorfa, no es posible observar a dichos nanocristales como ocurre en la imagen de la figura 4.7 (a) con menor espesor.

4.3 Reflectividad y Difracción de Rayos-X (XRR y XRD)

Después de lo observado en microscopía TEM, analizamos las muestras mediante XRR (*X-Ray Reflectivity*) con el objetivo de calcular los grosores de las capas de SiO_x a partir

de la diferencia angular entre los puentes de interferencia, así como, para obtener información sobre la rugosidad de la interfaz de estas capas con el sustrato de Si [124,125], después de los procesos de recocido de 250°C, 700°C y 1000°C. Como una técnica complementaria para el análisis de la estructura atómica de estas mismas muestras del tipo A y B se utilizó XRD (*X-Ray Diffraction*). El equipo utilizado para hacer el análisis XRR y XRD fue un difractómetro X'pert de Philips con una fuente de rayos-X Cu K α , $\lambda=1.54 \text{ \AA}$.

Las figuras 4.8 (a) y (b) muestran las curvas características de una medición XRR (intensidad de rayos reflejados contra el ángulo de incidencia) sobre películas SiO $_x$ evaporadas térmicamente para muestras de control (curva 1), recocidas a 700°C (curva 2) y 1000°C (curva 3) para las composiciones $x=1.3$ y 1.15 (muestras del tipo A y B) respectivamente. Las curvas 1 en ambas gráficas, muestran una amplitud bien definida en sus puentes de interferencia, mientras que en las curvas 2 y 3 de ambas gráficas, la amplitud de los puentes disminuye a mayor temperatura de recocido.

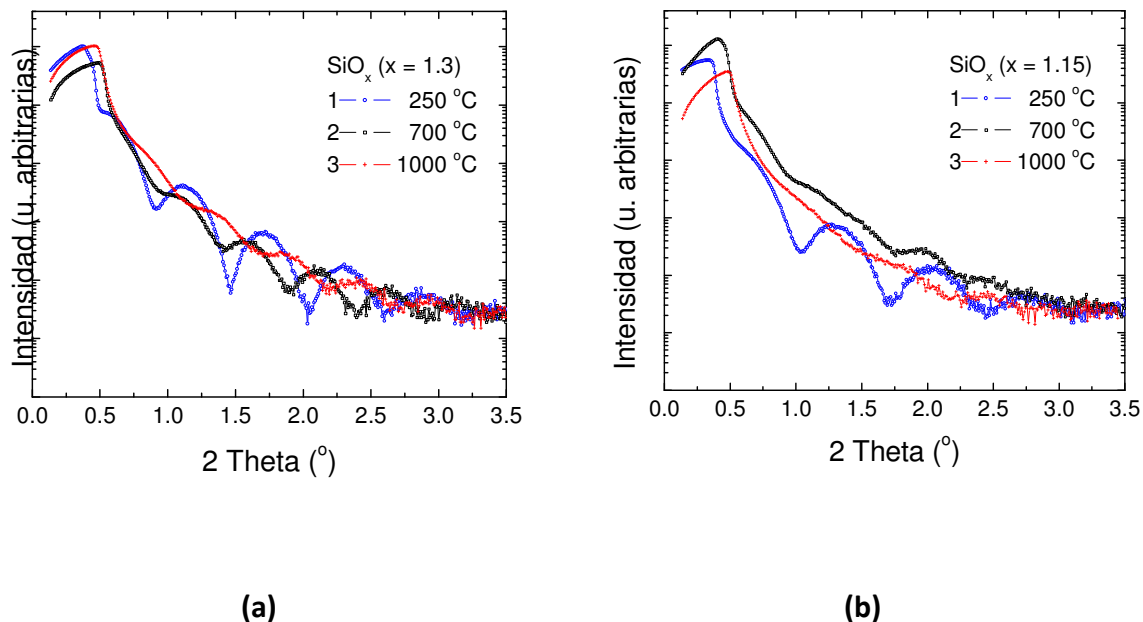


Figura 4.8. Curvas características XRR sobre películas de SiO $_x$ después de haber sido recocidas a 250, 700 y 1000 °C (curvas 1, 2 y 3, respectivamente) para muestras con una composición de $x = 1.3$ (a) y $x = 1.15$ (b).

A partir de la diferencia angular entre los puentes de interferencia de las curvas de la figura 4.8, es posible calcular el grosor de las capas de SiO_x bajo estudio, resultando así 16.8, 16.9 y 14.8 nm de espesor, de acuerdo a los datos experimentales (curvas 1, 2 y 3 respectivamente) de la figura 4.8 (a), para las muestras del tipo A ($x=1.3$). Por otra parte, los espesores para los datos experimentales de la figura 4.8 b, fueron de 12.2, 12.4 y 10.5 nm para las muestras B1, B2 y B3 ($x=1.15$) respectivamente.

Analizando la curva típica de XRD adquirida de las muestras de control y recocida (250°C y 1000°C) del tipo A ($x=1.3$), es posible corroborar la estructura amorfa de dichas capas. La figura 4.9 muestra el escaneo XRR $2\theta/\omega$ sobre una muestra de control (A1) y otra recocida (A3), donde se observan únicamente dos picos muy bien definidos posicionados a 33° y 68° en las curvas 1 y 2, correspondientes al sustrato de Si con orientación (100). Esto es, la matriz de óxido revela una estructura completamente amorfa en muestras de control y recocidas del tipo A.

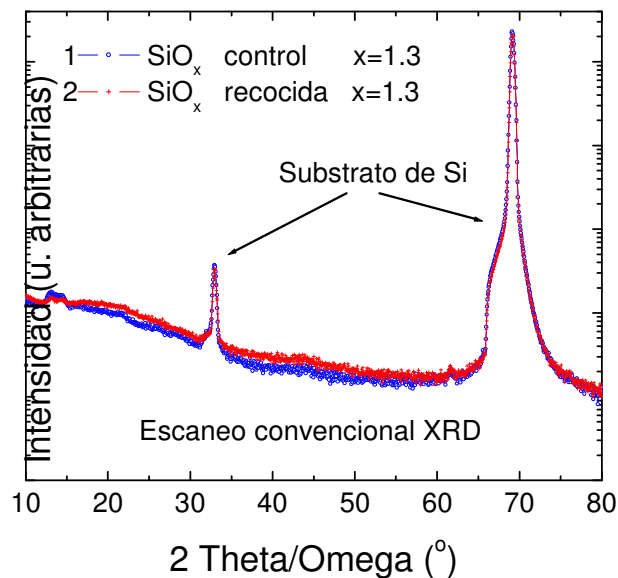


Figura 4.9. Escaneo simple 2 theta/omega característico de XRD hecho sobre películas de SiO_x ($x=1.3$) en una muestra de control (curva 1) y otra recocida a 1000 °C (curva 2).

4.4 Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (XPS)

XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), nos proporcionó información cuantitativa y detallada sobre la composición y estructura química de películas de SiO_x y SiO_2 . Es importante recordar que XPS es una técnica de análisis superficial, esto es, sólo obtendremos información relevante menor o igual a los primeros 10 nm que se encuentran por debajo de la superficie atómica de la película dieléctrica.

El espectrómetro utilizado para el análisis XPS, es un Kratos Axis Ultra con una fuente de rayos-X Al $K\alpha$ (1486.6 eV) operada en alto vacío, generalmente en el rango de 10^{-7} - 10^{-9} Pa. Para obtener información más completa, se utilizaron dos ángulos de incidencia de rayos-X para todas las muestras aquí analizadas, el primero de 30° con respecto a la superficie de la muestra (para electrones emitidos dentro de los primeros ≤ 3 nm de la superficie) y, el segundo a 90° , es decir, de manera perpendicular a la superficie para un análisis de mayor profundidad (≤ 10 nm por debajo de la superficie). Los espectros aquí analizados serán primeramente completos (0-1100 eV) para detectar los elementos presentes en la capa de SiO_x y determinar el porcentaje atómico de éstos, para posteriormente analizar un segundo espectro en alta resolución del pico de Si (por ser éste el elemento de nuestro interés) y determinar el tipo de enlace químico o compuesto entre Si y O en muestras de control y recocidas.

4.4.1 Espectroscopía XPS de Películas de SiO_x evaporadas térmicamente.

En las Figuras 4.10 (a) y (b), se presenta el espectro XPS completo y el de alta resolución respectivamente, del nivel de energía Si 2p de la muestra de control del tipo A1 ($x=1.3$, 250°C) para un análisis de 30° . En el espectro de la figura 4.10 (a), la posición del pico de Si es de 103 eV, esto es, la capa de óxido está fuera de estequiometría. Por otra parte, el pico de C está posicionado a 285 eV y el de O a 532 eV, esto está relacionado con hidrocarburos en la superficie de la muestra por contaminación atmosférica y al contenido de oxígeno presente en la película respectivamente. En el recuadro dentro de la gráfica se muestra el porcentaje atómico de cada uno de los elementos presentes en la superficie de la película. En la figura 4.10 (b), se observa la descomposición gaussiana del espectro Si

2p obtenido de la capa de SiO_x del tipo A1 ($x=1.3$), con un pico de mayor intensidad posicionado a 102.5 eV de energía de enlace correspondiente a una composición en el contenido de oxígeno de $x=1.35$ [126], un valor muy cercano al establecido por las condiciones de deposición. Esto confirma que películas de SiO_x con composición controlable, pueden fabricarse con la técnica aquí utilizada. Los picos localizados a 103.6 y 102.4 eV (curvas 3 y 2), están atribuidos a enlaces Si-O en los compuestos SiO_2 y Si_2O_3 respectivamente, mientras que el pico situado a 100.1 eV (curva 1), puede asociarse a una superposición de los picos localizados a 99.4, 100.8 y 101.8 eV, atribuidos a la fase de Si puro y, a los subóxidos Si_2O y SiO respectivamente [126].

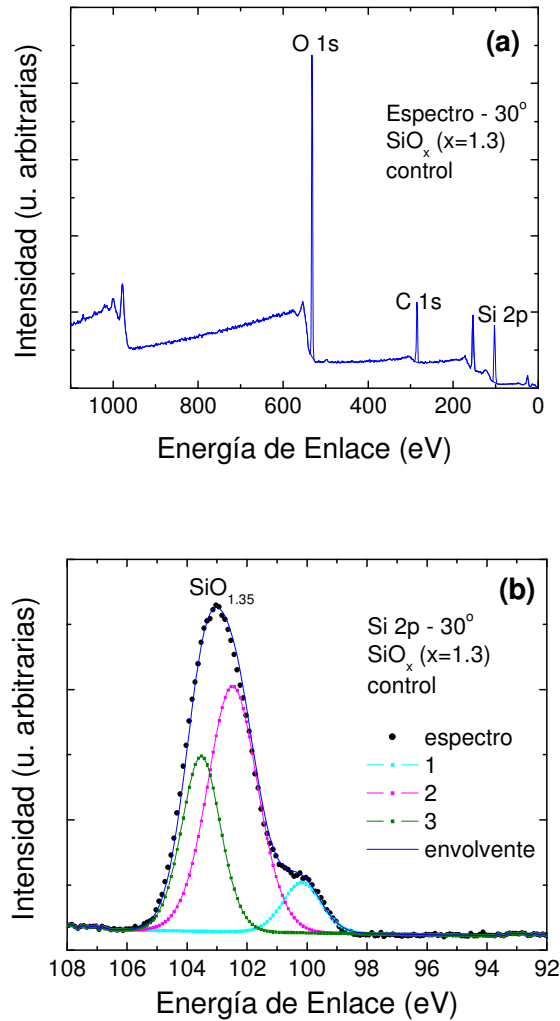


Figura 4.10. Espectro XPS completo (a) y alta resolución del pico de Si 2p (b) sobre películas de control de SiO_x ($x = 1.3$) bajo un ángulo de incidencia de Rayos-X de 30°.

La figura 4.11 (a) y (b), muestra el espectro XPS completo y el de alta resolución de Si 2p respectivamente, para las mismas muestras de control tipo A1, arriba analizadas, ahora con un ángulo de incidencia de rayos-X de 90° , para un perfil de análisis más profundo. El espectro de la figura 4.11 (a), muestra un decremento significativo en la intensidad de hidrocarburos comparado con la muestra analizada a 30° , esto es, la contaminación por hidrocarburos está atribuida a las primeras monocapas atómicas de la película. En el espectro de la figura 4.11 (b), la posición del pico de mayor intensidad, sigue correspondiendo a una composición de $x=1.35$ como se observó en análisis a 30° y la posición de las tres curvas gaussianas sufrió ligeros desplazamientos que pueden nuevamente ser atribuidos a los mismos subóxidos anteriormente descritos.

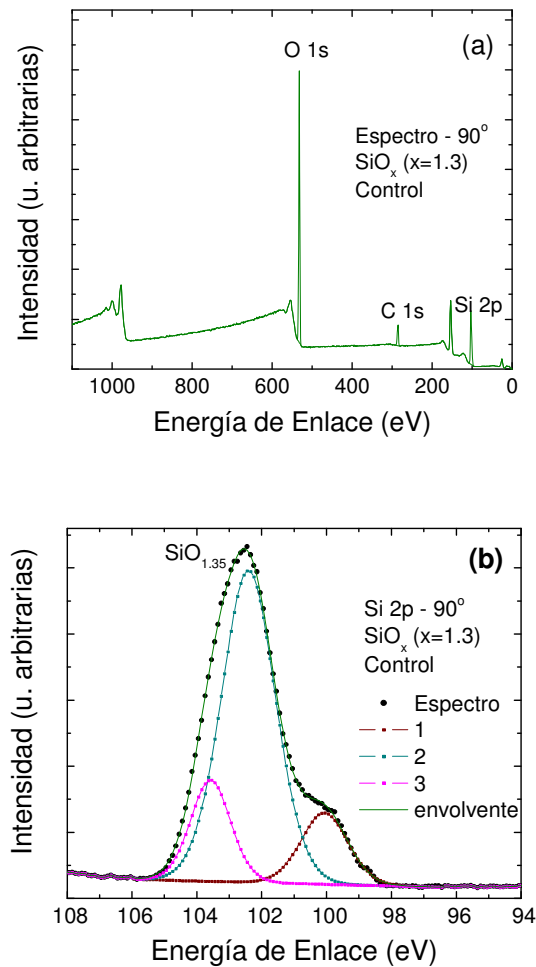


Figura 4.11. Espectro XPS completo (a) y alta resolución del pico de Si 2p (b) sobre películas de control de SiO_x ($x = 1.3$) bajo un ángulo de incidencia de Rayos-X de 90° .

Para conocer la composición química de la matriz dieléctrica (SiO_x) después de recocer las muestras a 700°C por 60 minutos (muestras del tipo A2), se analizó el espectro completo y el de alta resolución de la figura 4.12 (a) y (b) respectivamente, nuevamente con un ángulo de incidencia de 30° , sobre la superficie de la película. Ambos espectros (completo y de alta resolución), muestran un único pico de Si posicionado a 104 eV , esto es, una sola fase correspondiente a una composición química de óxido de silicio estequiométrico o dióxido de silicio (SiO_2), dentro de los primeros 3 nm de la superficie de la película.

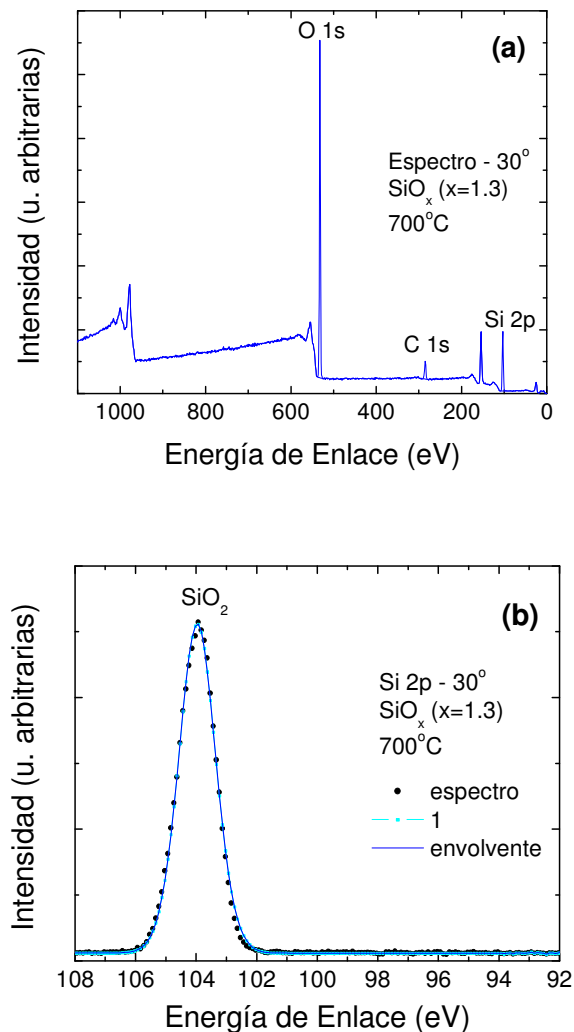


Figura 4.12. Espectro XPS completo (a) y alta resolución del pico de Si 2p (b) sobre películas de SiO_x ($x = 1.3$) recocidas a 700°C por 60 minutos, bajo un ángulo de incidencia de Rayos-X de 30° .

Para un perfil de análisis más profundo, nuevamente se analizó una muestra del tipo A2 con un ángulo de incidencia perpendicular a la capa dieléctrica. En la figura 4.13 (a) y (b), se muestra el espectro XPS completo y el de alta resolución, respectivamente. Como se observó en las muestras de control, el porcentaje atómico de carbón disminuye significativamente. En el espectro de la figura 4.13 (b), se observa un pico claramente posicionado a 104 eV, es decir, la composición química de la película dentro de los primeros 10 nm de la superficie de la película corresponde a SiO_2 . Sin embargo, si observamos detalladamente el espectro, es posible distinguir un pico de muy baja intensidad posicionado a 99.3 eV, que podría estar relacionado a una fase de Si puro.

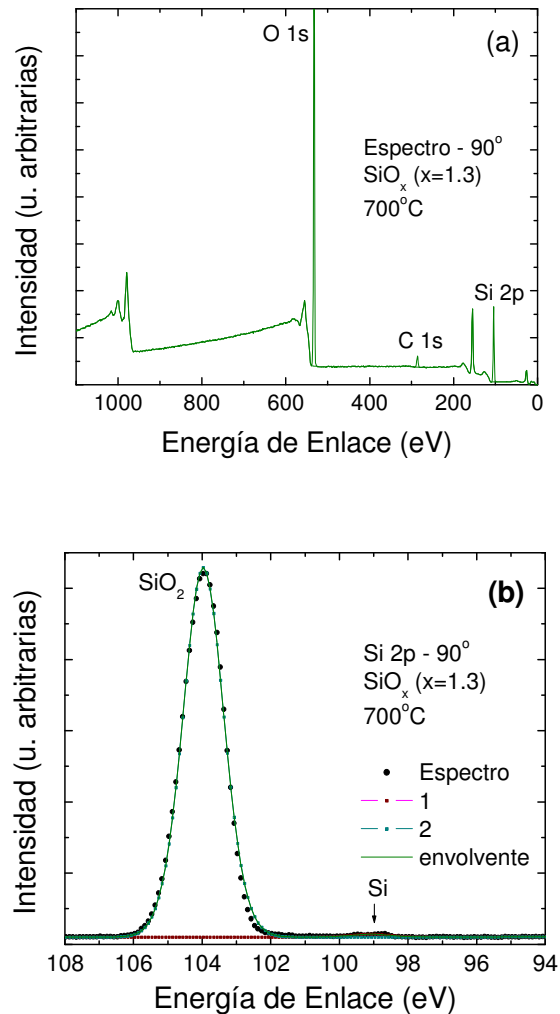


Figura 4.13. Espectro XPS completo (a) y alta resolución del pico de Si 2p (b) sobre películas de SiO_x ($x = 1.3$), bajo un ángulo de incidencia de Rayos-X de 90° .

Los datos de las figuras 4.14 (a) y (b), muestran los espectros completo y el de alta resolución respectivamente, obtenidos de XPS para muestras recocidas a 1000 °C por 60 minutos (muestras del tipo A3), con un ángulo de incidencia de 30 ° para un análisis más sensitivo a la superficie. La posición del pico de Si en ambos espectros es de ~ 104 eV de energía de enlace, asociado nuevamente a la fase de SiO₂, como se observó en el análisis de muestras tipo A2. La presencia de sólo una fase de SiO₂ en muestras recocidas a altas temperaturas con un ángulo de incidencia de 30°, puede estar asociada a la oxidación superficial de la película después de ser expuestas al aire. Este último resultado es congruente con los resultados de XTEM obtenidos de las mismas muestras, donde se aprecia la formación de nanocristales de Si sólo por debajo de los 4-6 nm de la superficie.

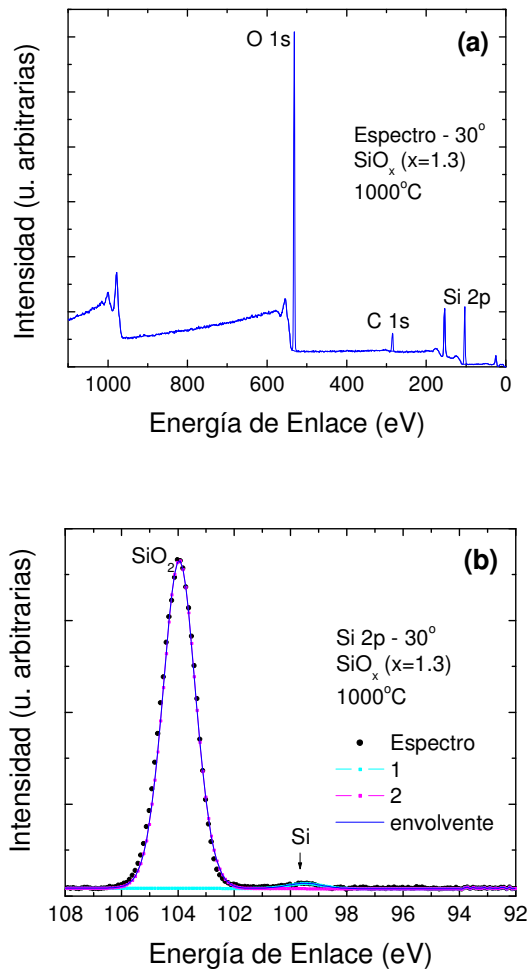


Figura 4.14. Espectro XPS completo (a) y alta resolución del pico de Si 2p (b) sobre películas de SiO_x (x = 1.3) recocidas a 1000 °C por 60 minutos. Los espectros fueron obtenidos con un ángulo de incidencia 30°.

La Figura 4.15 (a) y (b), muestra el espectro completo y el de alta resolución respectivamente, obtenido de muestras del tipo A3 analizadas mediante XPS con un ángulo de incidencia de 90° . El espectro de la figura 4.14 (a) presenta, como se observó en todas las muestras analizadas anteriormente la presencia de Si, O y C. La posición del pico de Si es de 104 eV, pero si analizamos detalladamente el espectro de alta resolución de la figura 4.15 (b), es posible observar dos fases claramente separadas: la primera, atribuida a una fase de Si puro con ese pequeño cambio característico del desdoblamiento *spin-orbital* del Si [78,127] (curva 1-Si 2p 3/2 y curva 2-Si 2p 1/2, con energías de enlace de 99.3 y 99.8 eV respectivamente) y, la segunda (curva 3-103.9 eV), atribuida a una fase de SiO_2 .

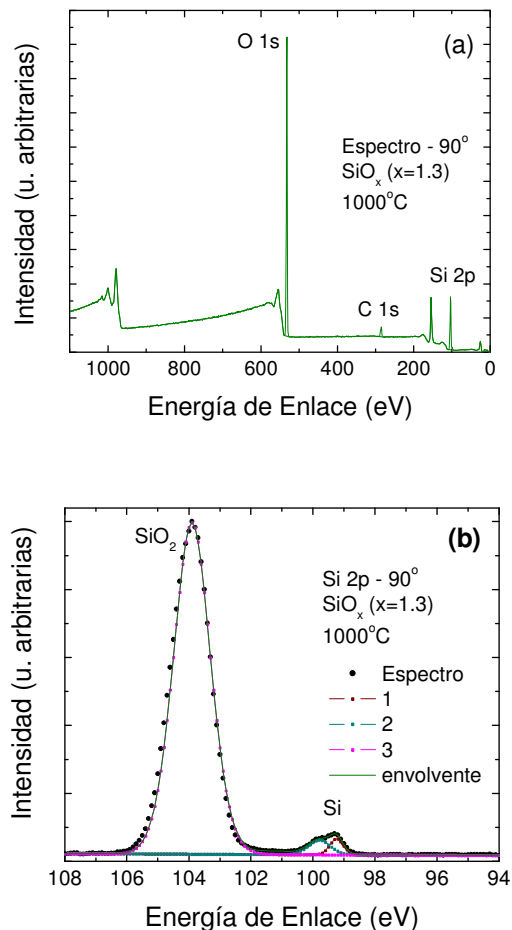


Figura 4.15. Espectro XPS completo (a) y alta resolución del pico de Si 2p (b) sobre películas de SiO_x ($x = 1.3$) recocidas a 1000°C por 60 minutos. Los espectros fueron obtenidos con un ángulo de incidencia normal a la superficie de la capa.

Del mismo, se analizaron mediante XPS muestras del tipo B (SiO_x , $x=1.15$) tanto de control como recocidas. Resultados muy similares y congruentes fueron encontrados a partir de los espectros obtenidos de este tipo de muestras, y algunos de estos resultados, fueron presentados en congresos y en algunos de los artículos adjuntos al final de este trabajo de tesis.

4.4.2 Espectroscopía XPS de Películas de SiO_2 espurreadas.

Otra de las capas dieléctricas utilizadas para la fabricación de las estructuras MIS estudiadas en este trabajo, es una película de SiO_2 utilizada como óxido de compuerta para prevenir fugas de carga hacia el contacto metálico de compuerta de dichas estructuras. Por tal motivo y con el objetivo de verificar la composición química de esta capa dieléctrica y la calidad de la misma, se realizó una corrida de espectroscopía XPS en muestras del tipo óxido de compuerta (SiO_2 depositado por espurreo reactivo r.f.), después de haberlas recocidas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min, como se hizo anteriormente con las muestras de SiO_x evaporadas térmicamente.

Las gráficas de las figura 4.16 (a) y (b), muestran el espectro completo y el espectro en alta resolución de Si 2p, respectivamente. El ángulo de incidencia utilizado es de 90 ° para un análisis de mayor profundidad por debajo de la superficie, tomando en cuenta las consideraciones anteriormente señaladas (ángulo de incidencia de rayos-X). El espectro de la figura 4.16 (a), muestra la presencia de Si, C y O, con energías de enlace de 104, 285 y 532 eV respectivamente. Nuevamente el pico de carbón es atribuido a hidrocarburos por contaminación atmosférica de la muestra al ser expuesta al aire y de primera instancia el pico de Si nos indica la existencia de una fase de SiO_2 . Para el espectro de alta resolución de la figura 4.16 (b), se utilizó únicamente una curva gaussiana para el mejor acoplamiento al espectro experimental. La posición de la curva es de 104 eV, es decir, existe una única fase con una composición química atribuida al óxido de silicio estequiométrico (SiO_2).

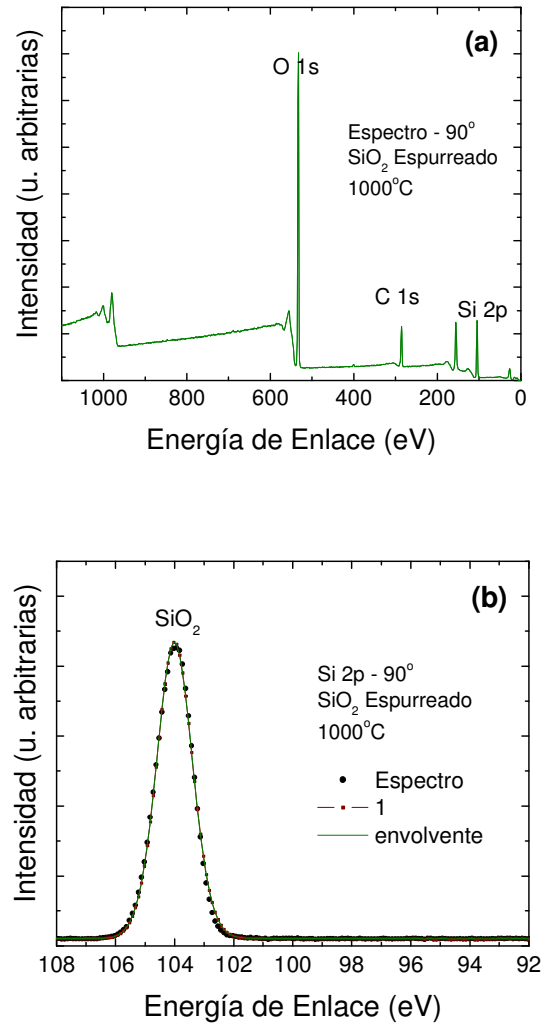


Figura 4.16. Espectro XPS completo (a) y alta resolución del pico de Si 2p (b) sobre películas de SiO₂ depositadas mediante espurreo RF y recocidas a 1000 °C por 60 minutos. Los espectros fueron obtenidos con un ángulo de incidencia normal a la superficie de la capa.

4.5 Espectroscopía Elipsométrica de Ángulo Variable (VASE)

VASE (*Variable Angle Spectroscopy Ellipsometric*) es una técnica comúnmente utilizada para calcular el espesor, índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) (constantes ópticas) de películas delgadas [128]. El equipo de elipsometría utilizado para la medición de las muestras aquí estudiadas, es un J. A. Woollam VASE, con un rango espectral entre 300 y 1300 nm y ángulos de incidencia de 50° - 80° @ 10°. El ancho de banda del monocromador para este equipo es de 500 nm.

Figuras 4.17 (a) y (b), muestran las dependencias de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ respectivamente, obtenidas de los cuatro ángulos de incidencia (50, 60, 70 y 80°) sobre la energía de fotón para películas de SiO_x ($x=1.3$) en muestras de control del tipo A1 (250°C/30 min). Las líneas sólidas representan el mejor acoplamiento a las curvas experimentales utilizando el modelo Cauchy [129] para materiales semiconductores y dieléctricos. El espesor calculado a partir del acoplamiento a las curvas experimentales es de 16.3 nm para la muestra A1.

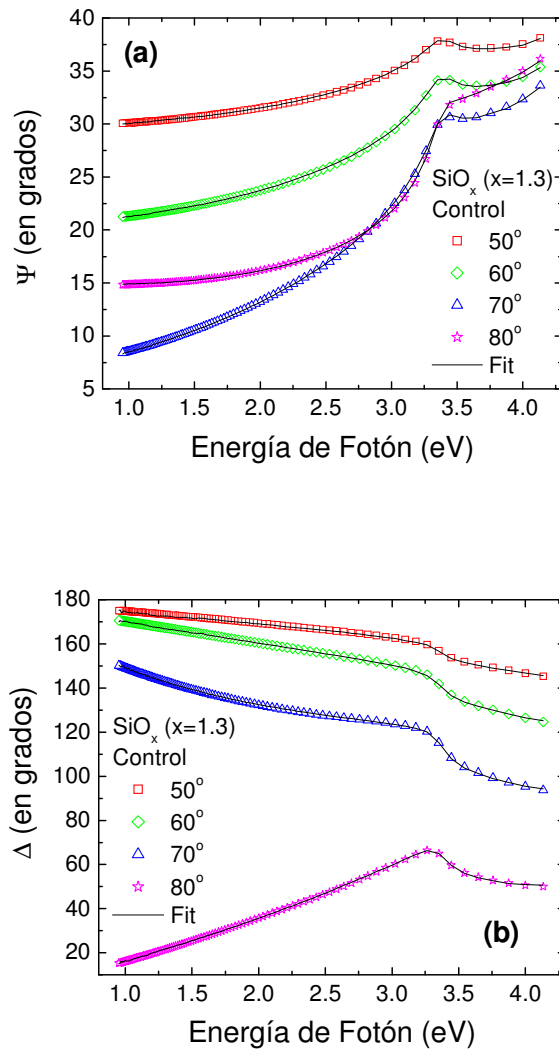


Figura 4.17. Dependencias de los ángulos elipsométricos Ψ (a) y Δ (b) sobre la energía de fotón para muestras de control SiO_x ($x=1.3$). Las líneas sólidas representan el acoplamiento a las curvas experimentales para n y k .

Para observar si ocurre alguna modificación de la película, o bien, analizar como el proceso de recocido ocasiona un cambio en las constantes ópticas de la capa de SiO_x , obtuvimos las curvas experimentales de los ángulos elipsométricos para muestras del tipo A2 ($x=1.3$, $700^\circ\text{C}/69$ min). La figura 4.18 (a) y (b), muestra las curvas experimentales y acopladas (líneas sólidas) para los ángulos Ψ y Δ respectivamente. El espesor obtenido a partir de estos resultados fue de 18.9 nm para la película de SiO_x de la muestra A2.

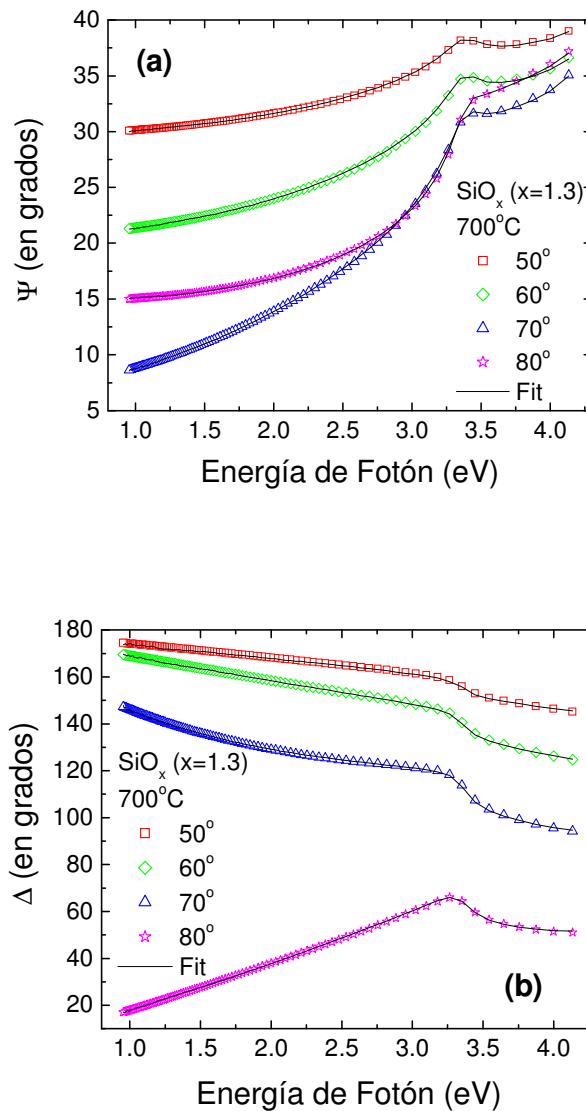


Figura 4.18. Dependencias de los ángulos elipsométricos Ψ (a) y Δ (b) sobre la energía de fotón para muestras SiO_x ($x=1.3$) recocidas a 700°C por 60 minutos. Las líneas sólidas representan el acoplamiento a las curvas experimentales para n y k .

Las figuras 4.19 (a) y (b), muestran las dependencias elipsométricas de Ψ y Δ sobre la energía de fotón respectivamente, obtenidas de las mediciones de muestras recocidas a 1000°C por 60 min (muestras del tipo A3) en una atmósfera de N_2 . El acoplamiento en todos los casos (líneas solidas) es muy acertado, por tanto, partiendo de los datos experimentales y el acoplamiento a estos, el valor del grosor de la capa de SiO_x para la muestra del tipo A3 es de 15.8 nm.

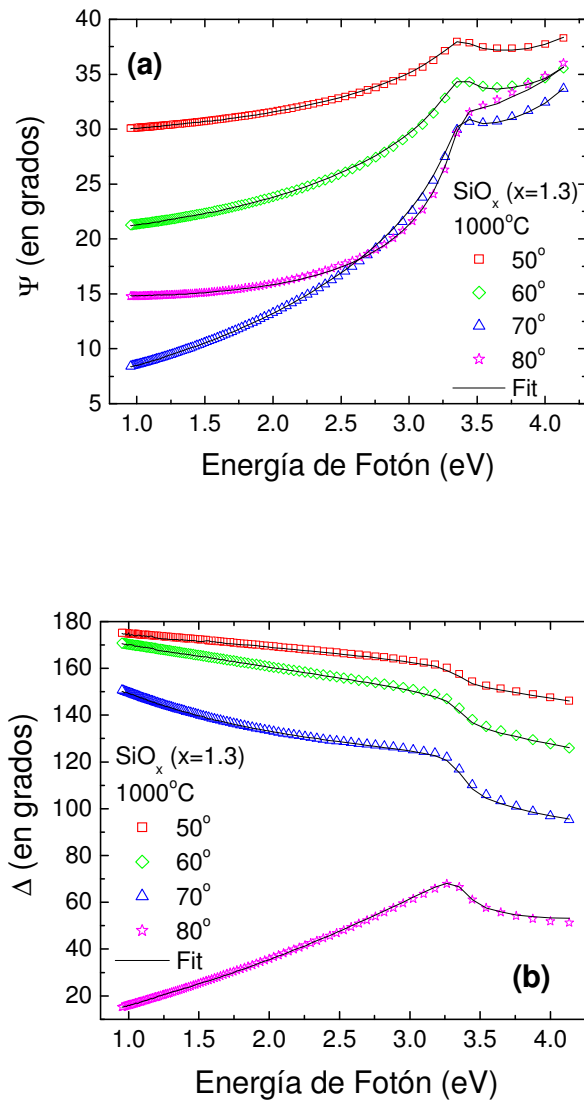


Figura 4.19. Dependencias de los ángulos elipsométricos Ψ (a) y Δ (b) sobre la energía de fotón para muestras SiO_x ($x=1.3$) recocidas a 1000°C por 60 minutos. Las líneas sólidas representan el acoplamiento a las curvas experimentales para n y k .

Para el acoplamiento de las curvas experimentales se utilizó el modelo Cauchy como ya se mencionó anteriormente, el cual asume que el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) pueden representarse como una función variable de la longitud de onda (λ) y una cola de absorción exponencial, respectivamente (como se explica en el marco teórico de este trabajo) [95].

La dependencia de n y k sobre λ obtenida del mejor acoplamiento con los datos experimentales de las muestras de control ($250^\circ\text{C}/30$ min) y recocidas (700°C y $1000^\circ\text{C}/60$ min) del tipo A ($x=1.3$), es graficada en las figuras 4.20 y 4.21 respectivamente. La figura 4.20, muestra las dependencias de n sobre la longitud de onda para muestras de control y recocidas del tipo A. Para longitudes de onda dentro del espectro visible, el valor del índice de refracción para la muestra de control (curva 1) varía entre 1.74 y 1.70, por otra parte, los valores de n para la muestra recocida a 700°C (curva 2), disminuyen significativamente a valores entre 1.56 y 1.53, aproximándose al valor de n para dióxido de silicio (SiO_2) [130], mientras que para la película recocida a 1000°C (curva 3), n tiene un valor ligeramente más alto a los anteriores en el rango de 1.62-1.57.

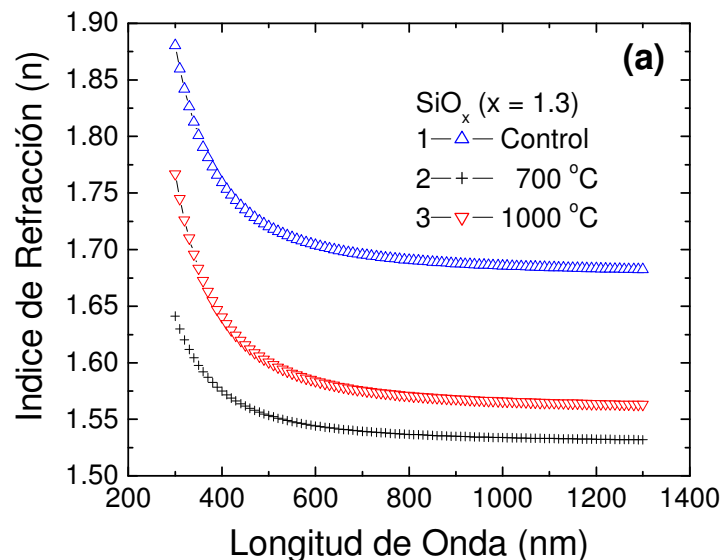


Figura 4.20. Dependencias del índice de refracción n para capas SiO_x con $x=1.3$ sobre la longitud de onda, obtenidas a partir del mejor acoplamiento a los datos experimentales de la muestra de control y recocidas (curvas 1, 2 y 3, respectivamente).

Por otro lado, la figura 4.21, muestra las dependencias del coeficiente de extinción k contra la longitud de onda para las mismas muestras A1, A2 y A3, recocidas a 250, 700 y 1000 °C respectivamente. El coeficiente de extinción k , en los tres casos es aproximadamente 0 dentro del espectro visible, valor que corresponde al de SiO_2 (material muy transparente) [131].

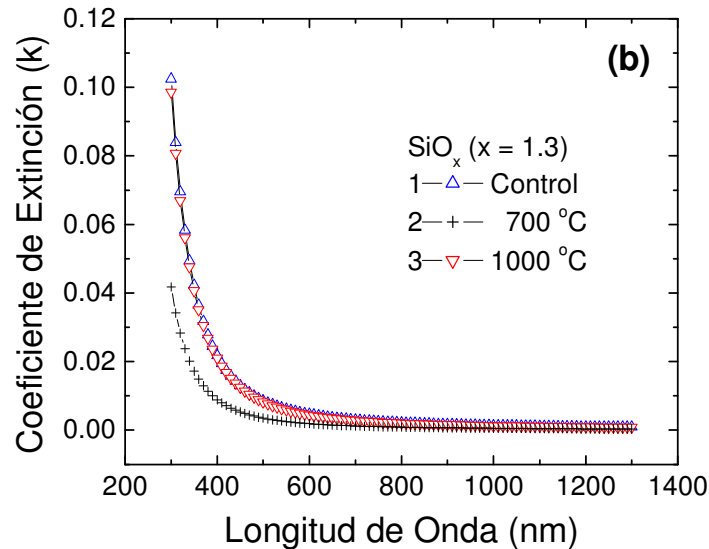


Figura 4.21. Dependencias del coeficiente de extinción k sobre la longitud de onda obtenidas a partir del mejor acoplamiento a los datos experimentales de películas de SiO_x con $x=1.3$ en muestras de control y recocidas (curvas 1, 2 y 3, respectivamente).

Mediciones a través de VASE se hicieron también sobre muestras del tipo B (SiO_x , $x=1.15$). Primeramente se obtuvieron las curvas experimentales de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ para posteriormente hacer el acoplamiento teórico con el modelo Cauchy. El espesor calculado para películas con esta composición fue de 13.1, 19.2 y 13.0 nm para muestras del tipo B1, B2 y B3 respectivamente. La dependencia del índice de refracción n y del coeficiente de extinción k para este tipo de muestras, arrojó resultados muy similares a los observados en las muestras tipo A; esto es, n para las muestras recocidas a 700 °C, bajó su valor, acercándose al valor de SiO_2 , mientras que para muestras recocidas a 1000 °C, n tuvo un valor ligeramente más alto, pero muy cerca de SiO_2 .

4.5.2 Mediciones Elipsométricas sobre películas SiO₂ espurreadas.

Como parte complementaria, se caracterizaron también muestras del tipo óxido de compuerta (SiO₂ depositadas mediante espurreo r.f.) después de haber sido recocidas a 1000°C por 60 min, esto debido a que es una de las capas dieléctricas utilizadas para la fabricación de la estructura MIS bajo estudio. En la figura 4.22 (a) y (b), se muestran los resultados obtenidos para los dos ángulos Ψ y Δ respectivamente, mientras que las líneas sólidas, representan el acoplamiento a las curvas experimentales utilizando nuevamente el modelo Cauchy.

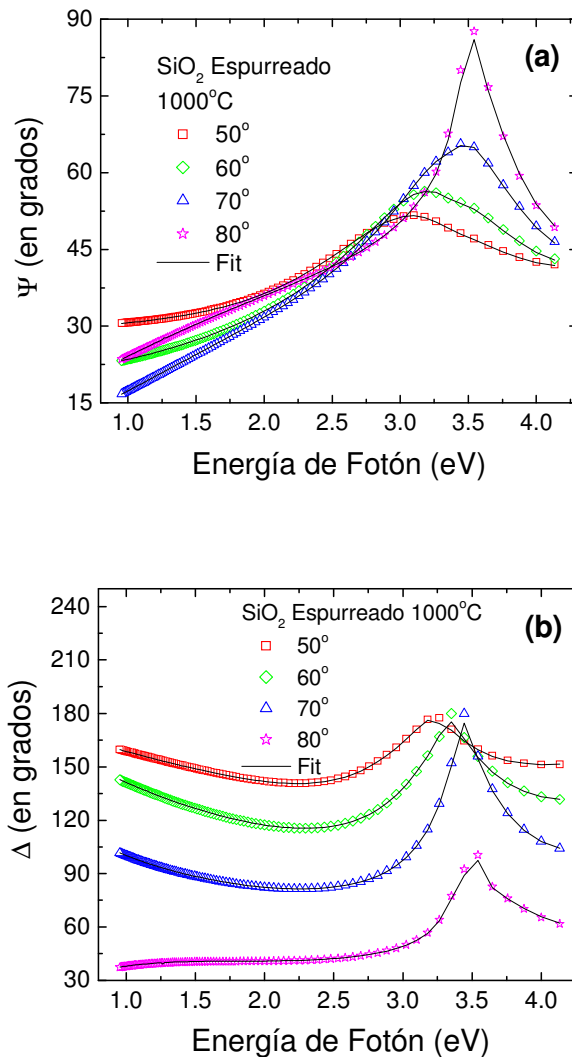


Figura 4.22. Dependencias de los ángulos elipsométricos Ψ (a) y Δ (b) sobre la energía de fotón, para películas de SiO₂ depositadas mediante espurreo reactivo RF.

Las figuras 4.23 (a) y (b), representan el índice de refracción n y el coeficiente de extinción k , respectivamente, para películas de SiO_2 depositadas mediante espurreo r.f. En la dependencia del índice de refracción sobre la longitud de onda de la figura 4.23 (a), el valor de n es de 1.47-1.48, dentro del espectro visible; valor indicado para la composición estequiométrica de SiO_2 [130,131]. Para los resultados presentados en la figura 4.23 (b), k es aproximadamente 0 dentro del espectro visible, esto es, la absorción es casi nula como es de esperarse para óxidos estequiométricos (sílice).

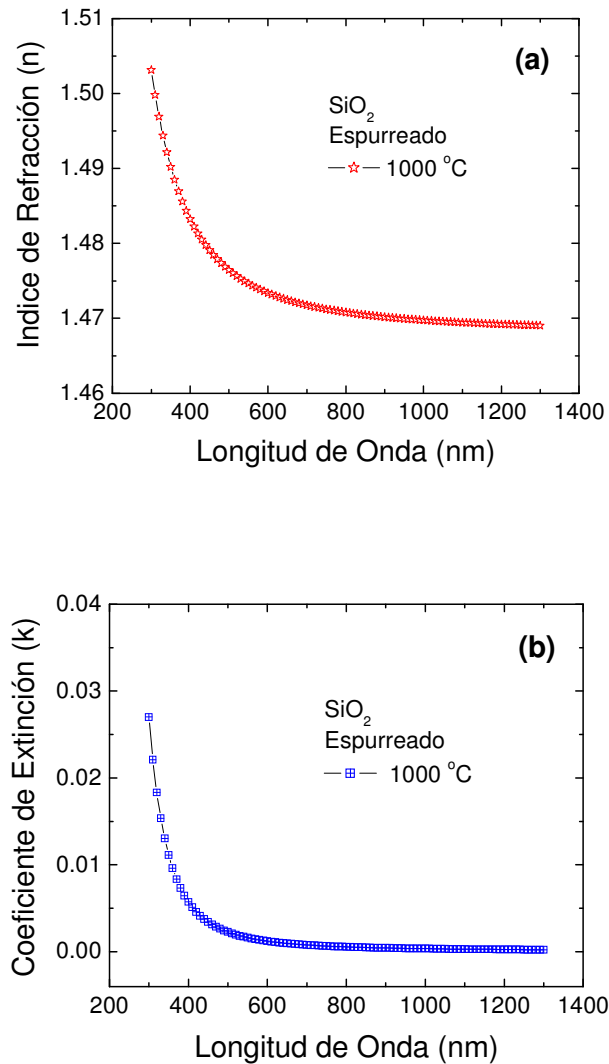


Figura 4.23. Dependencias del índice de refracción n (a) y el coeficiente de extinción k (b) sobre la longitud de onda, obtenidas a partir del mejor acoplamiento a los datos experimentales de películas de SiO_2 depositadas mediante espurreo reactivo RF.

4.6 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Para observar la morfología superficial de las películas, muestras de control y recocidas se caracterizaron mediante microscopía por escaneo de punta. La técnica utilizada fue microscopía de fuerza atómica y el equipo utilizado para hacer esta caracterización fue un Asylum Research AFM (*Atomic Force Microscope*), modelo MFP-3D, operado en su modalidad intermitente (AC). Las imágenes presentadas a continuación muestran un área de escaneo de 200 por 200 nm, con una tasa de escaneo de 1 Hz y una resolución de 512 puntos por 512 líneas.

4.6.1 AFM sobre capas de SiO_x depositadas por evaporación térmica.

Las imágenes de AFM de la figura 4.24, muestran la morfología de una capa de SiO_x , depositada mediante evaporación térmica con una composición inicial de $x=1.3$ (muestras del tipo A) para muestras de control (a) y después del recocido a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (b). Las mediciones de AFM revelaron que el recocido térmico de las muestras evaporadas térmicamente conduce a una superficie muy plana, es decir, una variación atómica muy pequeña. Este es un resultado muy favorable para la incorporación de estas películas en dispositivos de memoria no volátiles. El valor de rugosidad (RMS) obtenido por AFM fue de 0.256 nm para la muestra de control (figura 4.24 (a)) y de 0.163 nm para la muestra recocida (figura 4.24 (b)). Imágenes muy similares fueron obtenidas analizando otras áreas de las mismas muestras.

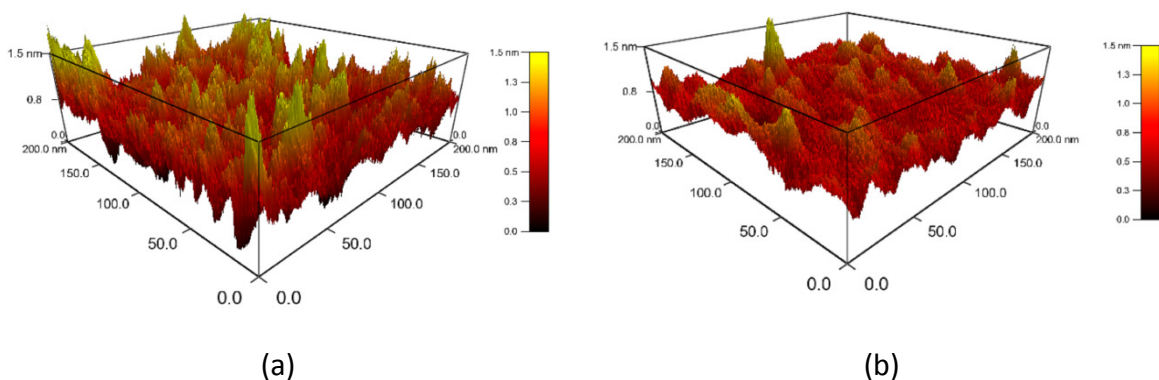


Figura 4.24. Microscopía AFM sobre películas de SiO_x con una composición de $x=1.3$ para muestras de control (a) y después de un recocido a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min. (b).

Las imágenes AFM en 2D y 3D de las figuras 4.25 (a), (b) y (c), corresponden a muestras del tipo B (SiO_x , $x=1.15$), evaporadas térmicamente para muestras de control (B1) y recocidas a 700°C y 1000°C (B2 y B3, respectivamente).

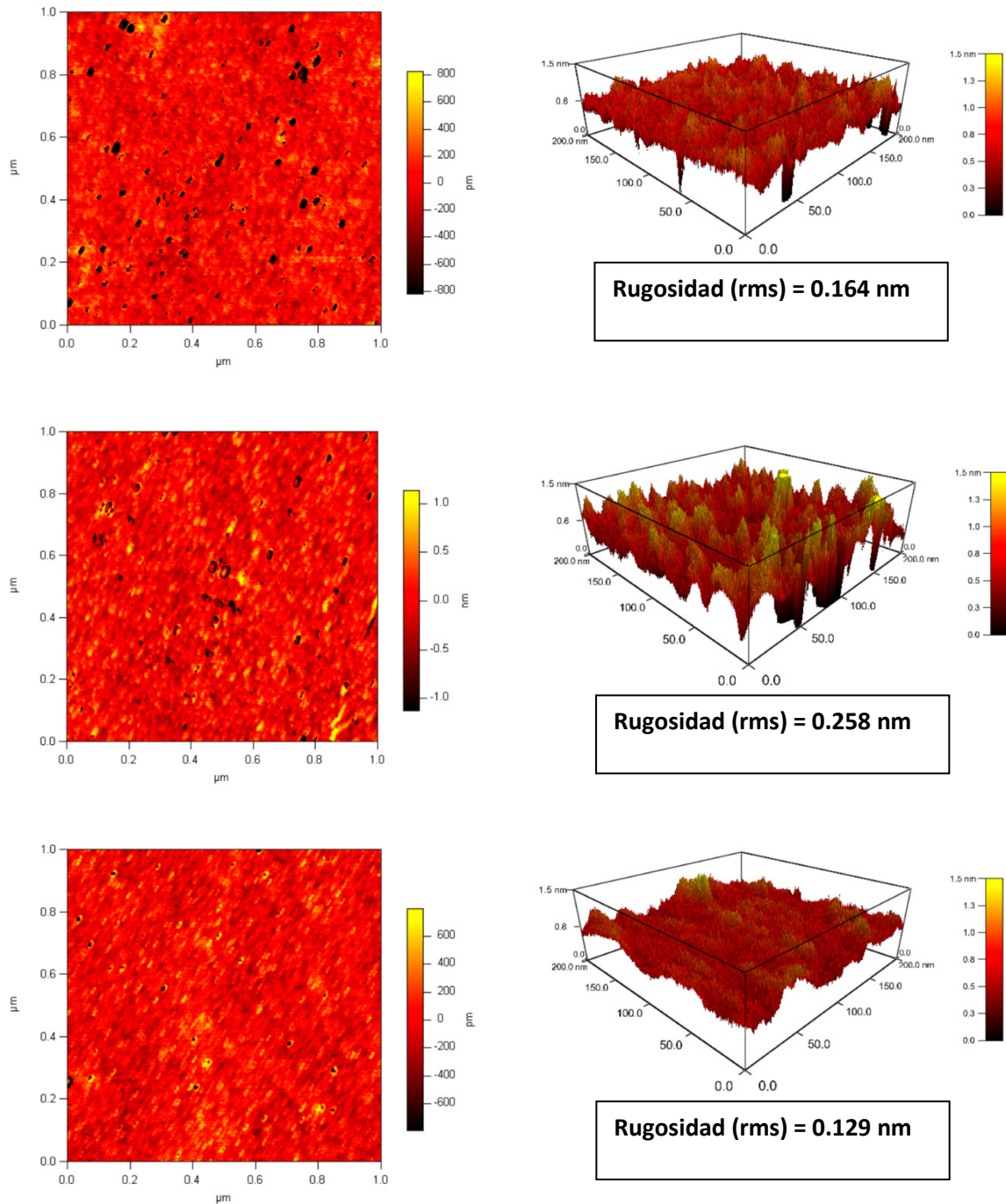


Figura 4.25. Imágenes AFM en 2D y 3D obtenidas de películas SiO_x ($x=1.15$) evaporadas térmicamente en muestras de control (a) y recocidas a 700°C (b) y 1000°C (c).

4.6.2 AFM sobre capas de SiO₂ depositadas mediante espurreo.

Las imágenes AFM de las figuras 4.26 (a) y (b), corresponden a la superficie de películas de SiO₂ del tipo óxido de compuerta para muestras de control y recocidas a 1000°C por 60 minutos respectivamente. Si observamos la escala indicada al lado derecho de cada imagen, se observa de primer instancia que el valor de rugosidad para este tipo de películas de control es mayor ($rms = 0.424 \text{ nm}$), comparado con las películas de SiO_x depositadas mediante evaporación térmica. Al igual que en las imágenes anteriores, el proceso de recocido a 1000°C conduce a una ligera densificación de la película, así como, a un pequeño decremento en el valor de rugosidad de ésta ($rms = 0.354 \text{ nm}$).

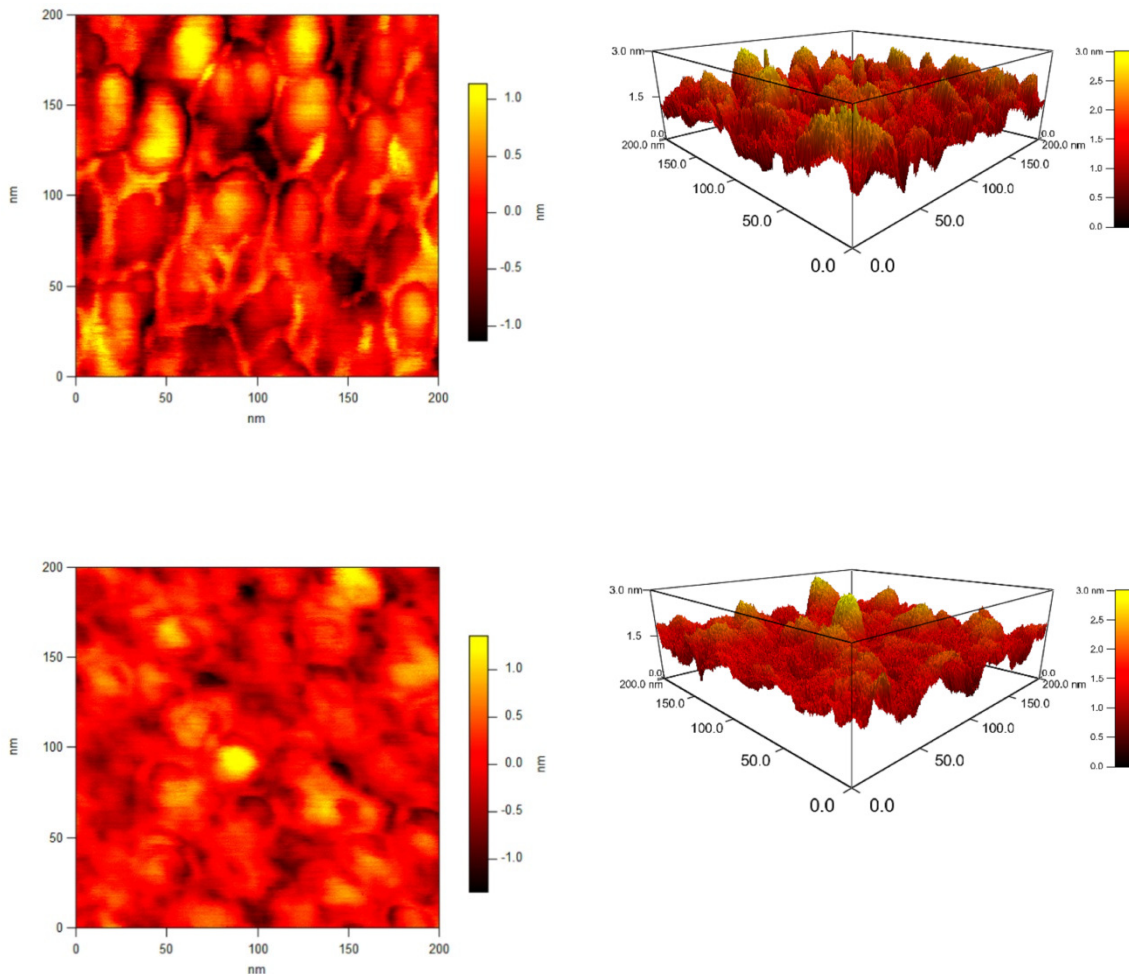


Figura 4.26. Imágenes AFM en 2D y 3D obtenidas de películas SiO₂ depositadas por espurreo RF en muestras de control (a) y recocidas a 1000 °C (b).

Capítulo 5: Caracterización Eléctrica:

Experimentación y Resultados

En este capítulo se analizará detalladamente el comportamiento eléctrico de estructuras MIS, utilizando las técnicas de caracterización eléctrica C/I-V presentadas en el marco teórico de este trabajo. Con el estudio de las propiedades eléctricas de estas estructuras, los procesos de carga y descarga de portadores dentro de las nanopartículas (Efecto de Memoria) deben de quedar comprendidos mediante los resultados obtenidos. La calidad del dieléctrico y de la interfaz SiO₂/substrato-Si, será también estudiada a través de los resultados eléctricos aquí presentados.

5.1. Características C-V

Las estructuras MIS (*metal-insulator-semiconductor*) con triple, doble y una sola capa dieléctrica descritas en el capítulo 3 de este trabajo, fueron caracterizadas para observar los efectos de memoria a través de curvas de capacitancia-voltaje (C-V) y conductancia-voltaje (G-V) a altas frecuencias (1 MHz, señal ac de 30 mV) utilizando un medidor LCR de alta precisión modelo Agilent E4980A controlado por un Analizador de Dispositivos Semiconductores modelo Agilent B1500A.

Cada una de las estructuras descritas a continuación fue caracterizada eléctricamente a través de barridos de voltaje aplicado a la compuerta metálica en ambas direcciones, empezando de la condición de acumulación hasta la de inversión y viceversa, para observar el ciclo de histéresis en estructuras MIS con substratos tipo p y n. Los resultados que nos proporcionan cada una de las curvas nos darán la capacidad de interpretar los fenómenos de carga y descarga que ocurren en cada una de las estructuras, determinando la importancia que tiene el proceso de recocido en la calidad de las capas de SiO₂ y en la formación de Si NPs.

5.1.1 Estructuras MOS con SiO₂ térmico y SiO₂ por espurreo reactivo r. f.

Como parte de las capas dieléctricas que conforman la estructura MIS también se caracterizó eléctricamente una muestra de óxido de silicio estequiométrico (SiO₂) crecido térmicamente sobre un sustrato de silicio tipo p, formando de este modo una estructura MOS (Al-SiO₂-Si) simple. Los parámetros seleccionados para su fabricación fueron los siguientes: temperatura de oxidación de 850 °C, expuesta a un tiempo de 150 segundos para obtener un espesor de ~ 3.9 nm en un ambiente de O₂ (oxidación en seco) como se describió en el capítulo 3 de este trabajo de tesis.

La figura 5.1, muestra la curva C-V característica de una estructura MOS simple con un dióxido de silicio térmico en su matriz dieléctrica. Un barrido inicial de ± 10 V y otro subsecuente de polarización de ± 20 V en ambos sentidos, fueron aplicados a esta estructura y ningún ciclo de histeresis se observó en la curva, es decir, la curva de polarización se superimpuso sobre la misma curva inicial. Por otra parte, la pendiente de la curva es muy abrupta con un valor de voltaje de banda plana (V_{FB}) de ~ 6 V.

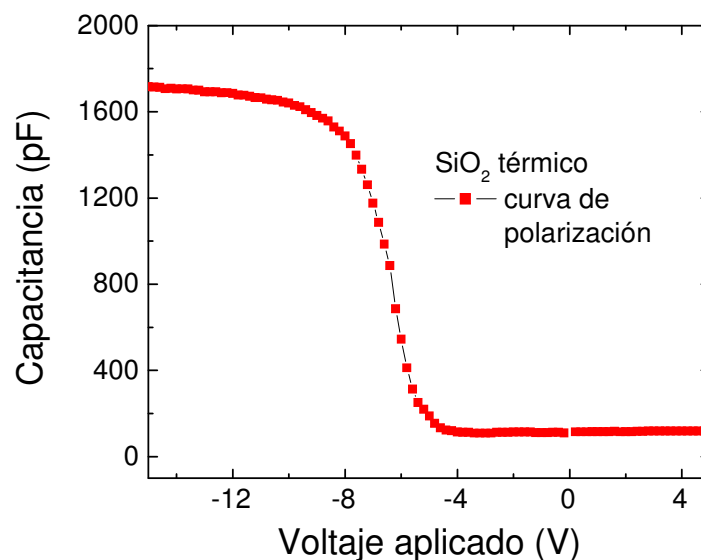


Figura 5.1. Dependencia C-V obtenida de una estructura MIS con SiO₂ crecido térmicamente como material dieléctrico.

La pendiente abrupta de la figura 5.1, se atribuye a la buena calidad eléctrica de la interfaz c-Si/SiO₂, mientras que el valor de V_{FB} negativo, puede atribuirse a la contribución de cargas fijas positivas (asociadas a los defectos o trampas complejas profundas), creadas en la matriz dieléctrica durante el proceso de oxidación térmica.

Como óxido de compuerta de las estructuras MIS en este trabajo analizadas, se estudiaron las características C-V de estructuras con SiO₂ depositado por espurreo reactivo RF sobre substratos de c-Si tipo p. La figura 5.2, muestra las curvas C-V con escaneos de $\pm 5V$ en ambas direcciones para muestras de control (sin recocido, tal como se depositaron) y recocidas (1000°C/60 min). Uno de los efectos positivos del tratamiento térmico es la reducción de la densidad de defectos a la interfaz SiO₂/c-Si, demostrado por el incremento en la pendiente de la curva 2 de la figura 5.2 [52]. Estos resultados también muestran que el proceso de recocido conduce a una reducción de defectos localizados en sitios profundos, presentes en la capa de óxido, debido a la ausencia de histéresis en la estructura recocida (curva 2), a diferencia del pequeño valor de histéresis observado en la estructura de control (curva 1).

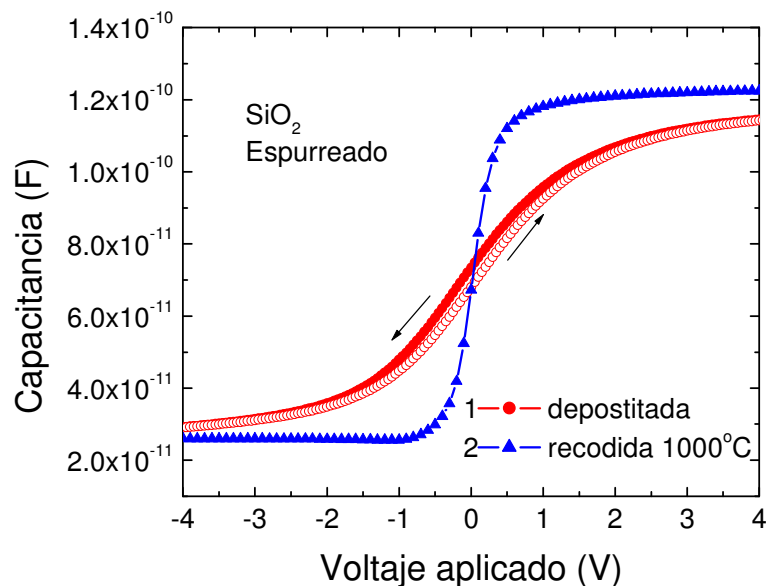


Figura 5.2. Dependencias C-V en alta frecuencia para estructuras MOS con SiO₂ espurreado, depositados con R=0.25 y P=560 W. Muestras de control (curvas 1, 2) y recocidas (curva 3).

5.1.2 Estructuras con doble y triple capa dieléctrica del tipo B ($x=1.15$)

La figura 5.3, muestra las curvas C-V obtenidas de las muestras de control de estructuras MIS del tipo tricapa dieléctrica con composición B ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.15}/\text{SiO}_2/\text{n-Si}$) depositadas sobre sustratos de silicio tipo n. El barrido de voltaje inicial para esta estructura fue de ± 5 V (curva 1) y de ± 8 y ± 10 V, para los voltajes de polarización (curvas 2 y 3 respectivamente), en ambas direcciones. El cambio hacia el lado izquierdo (voltajes más negativos) de las curvas de polarización de la figura 5.3, se debe al valor de voltaje negativo necesario para compensar la carga positiva localizada en trampas o defectos dentro de la matriz dieléctrica y, los pequeños cambios en las pendientes de las curvas pueden atribuirse a defectos en o muy cerca de la interfaz c-Si/ SiO_x . El valor de la capacitancia de acumulación es de 116 pF y en inversión, la capacitancia disminuye a 24 pF, según se observa en la gráfica de la figura 5.3. El valor del voltaje de banda plana (V_{FB}) inicial es de ~ -2.5 V, por tanto a más amplios barridos de polarización, aumenta la contribución inicial de cargas fijas positivas presentes en esta muestra de control.

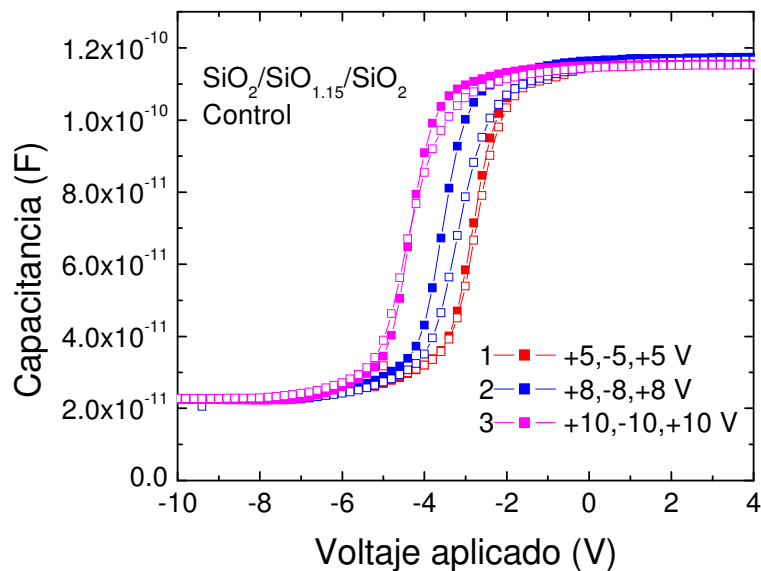


Figura 5.3. Dependencias C-V de estructuras de control (no recocidas) sobre sustratos tipo n. Las estructuras MIS constan de una capa de SiO_2 crecida térmicamente sobre el sustrato de Si, una capa de SiO_x ($x=1.15$) y una última capa de SiO_2 .

La figura 5.4, muestra las características C-V de estructuras MIS del tipo tricapa dieléctrica ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.5}/\text{SiO}_2/\text{n-Si}$), recocidas a 1000°C sólo por 30 min. El valor de la capacitancia de acumulación es de 110 pF y de 24 pF para inversión. Nuevamente los barridos de voltaje fueron de $\pm 5\text{ V}$, para la curva inicial (curva 1) y, de ± 8 , y $\pm 10\text{ V}$ para los subsecuentes barridos de polarización (curvas 2 y 3 respectivamente). El valor del V_{FB} , fue de -0.5 V para la muestra de la figura 5.4. El comportamiento de las curvas C-V nuevamente muestra una histéresis en el sentido de las manecillas del reloj, sin embargo, el V_{FB} , se aproxima más a cero, esto es, la cantidad de cargas fijas positivas dentro de la matriz dieléctrica, es menor, a consecuencia del proceso de recocido a temperaturas altas. El ciclo de histéresis (ΔV_{FB}) observado en estas estructuras es mayor (ventana de memoria más grande), por tanto, existe una mayor contribución de electrones y/o huecos que permanecen capturados en trampas o estados relacionados a la capa de SiO_x , localizada entre el óxido de compuerta y el delgado óxido de tunelaje.

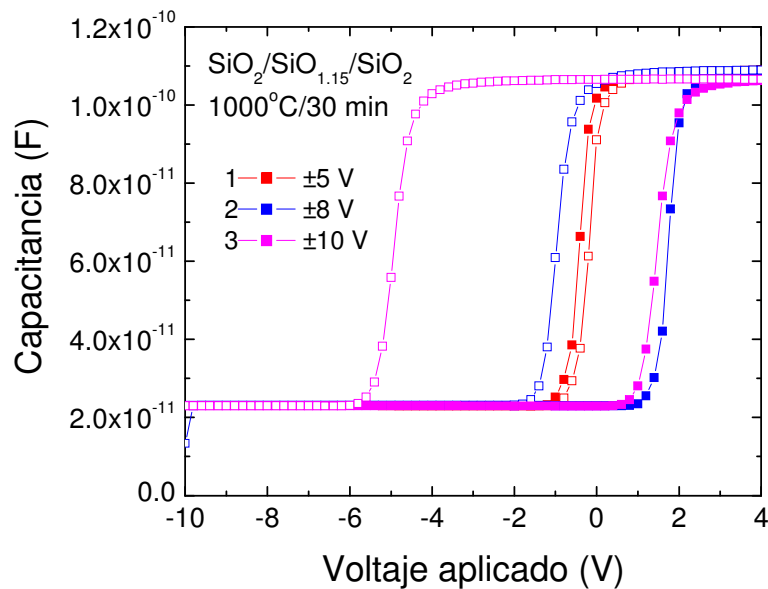


Figura 5.4. Dependencias C-V de estructuras MIS, con triple capa dieléctrica ($\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.5}/\text{SiO}_2$), recocidas a 1000°C por 30 minutos sobre substratos tipo n.

La figuras 5.5 (a) y (b), muestran las características C-V de estructuras MIS con triple capa dieléctrica ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.15}/\text{SiO}_2/\text{c-Si}$), sobre substratos tipo n y p respectivamente, después de haber sido recocidas a 1000°C durante 60 min. El valor del V_{FB} resultó aproximadamente de -0.5 V en ambas estructuras, por tanto, nuevamente existe una contribución pequeña de carga fija positiva en la matriz dieléctrica. Después de la curva inicial (curva 1), los barridos de voltaje de polarización fueron incrementados para observar el cambio en el V_{FB} o la ventana de memoria de dichas estructuras MIS. El ΔV_{FB} , obtenido para los barridos de ± 5 y $\pm 8\text{ V}$ (curvas 1 y 2) no es significativo en ambos casos, sin embargo, para los barridos de ± 12 , ± 15 y $\pm 18\text{ V}$ (curvas 3, 4 y 5) el ΔV_{FB} aumenta a ~ 2 , 8 y 17 V , respectivamente, conforme se incrementan los barridos de polarización.

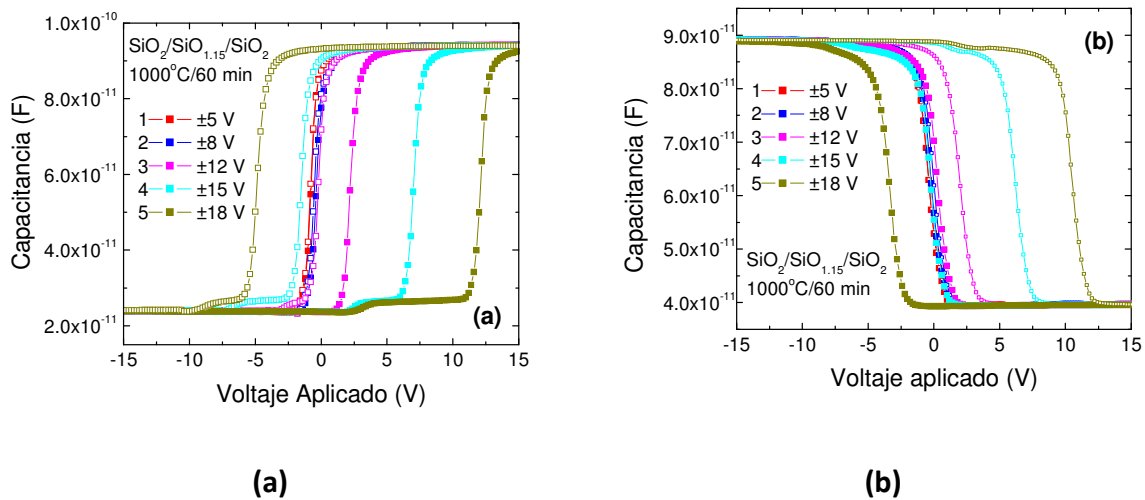


Figura 5.5. Dependencias C-V de estructuras MIS con doble capa dieléctrica ($\text{SiO}_2\text{-SiO}_{1.15}$) recocidas a 1000°C por 60 minutos sobre substratos tipo n (a) y p (b). Curvas 1,2,3,4 y 5 representan...

La figura 5.6 (a), muestra las dependencias C-V obtenidas de las estructuras MIS con doble capa dieléctrica ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.15}/\text{n-Si}$) con una capa de SiO_x del tipo B. Este tipo de estructura recocida a 1000°C durante 60 minutos, muestra una histéresis en el sentido de las manecillas del reloj de aproximadamente 8 V para un barrido de voltaje de $\pm 15\text{ V}$ (curva 2); y una histéresis de $\sim 13.6\text{ V}$ para un barrido de voltaje de $\pm 18\text{ V}$ (curva 3) y una curva inicial de $+5, -10\text{ V}$ (curva 1) con un pequeño valor de histéresis. Por otra parte en la figura 5.6 (b), se muestran las dependencias conductancia-voltaje (G-V) de la misma

estructura (medidas simultáneamente con las dependencias C-V) donde se observa que los picos de conductancia permanecen constantes en amplitud y ancho para los diferentes barridos de voltaje hechos sobre esta estructura.

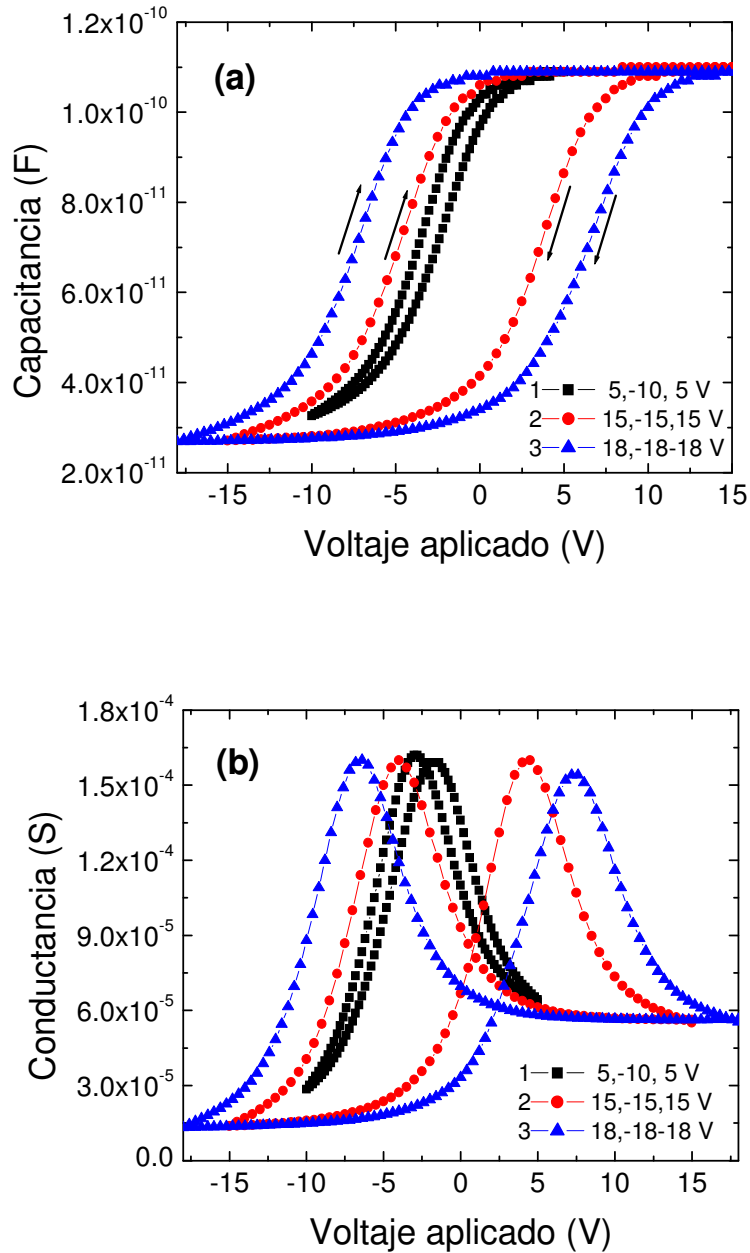


Figura 5.6. Dependencias C-V (a) y G-V (b) de la estructura MIS ($\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.15}/\text{n-Si}$), recocida a 1000°C por 60min., con una composición en la capa de SiO_x de $x = 1.15$. Los barridos de voltaje se indican en las curvas 2 y 3 (± 15 y ± 18 V) y curva 1 como barrido inicial.

5.1.3 Estructuras con doble y triple capa dieléctrica con una capa de $\text{SiO}_{1.3}$

En la figura 5.7, se muestran las curvas C-V que arrojaron las mediciones de la estructura MIS de control ($250^\circ\text{C}/30$ min) del tipo A, con tricapa dieléctrica ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.3}/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$) y una composición $x=1.3$. Para la medición de esta muestra se hicieron dos barridos a diferentes intervalos de voltaje, aplicados con un escalón de 0.5V cada 3 segundos, uno de (-8,+2V) y otro de (-10,+4V) en ambos sentidos, arrojándonos una capacitancia de acumulación de 121 pF y una condición de inversión no constante. El valor del voltaje de banda plana (V_{FB}) es de ~ -6.5 V y la capacitancia en inversión por arriba de 1 V no es constante, esto de primer instancia, puede atribuirse a una cantidad considerable de cargas fijas positivas dentro de la matriz dieléctrica y que, a voltajes aplicados por arriba de 1 V, una corriente eléctrica fluye por la matriz dieléctrica de la estructura MIS bajo estudio.

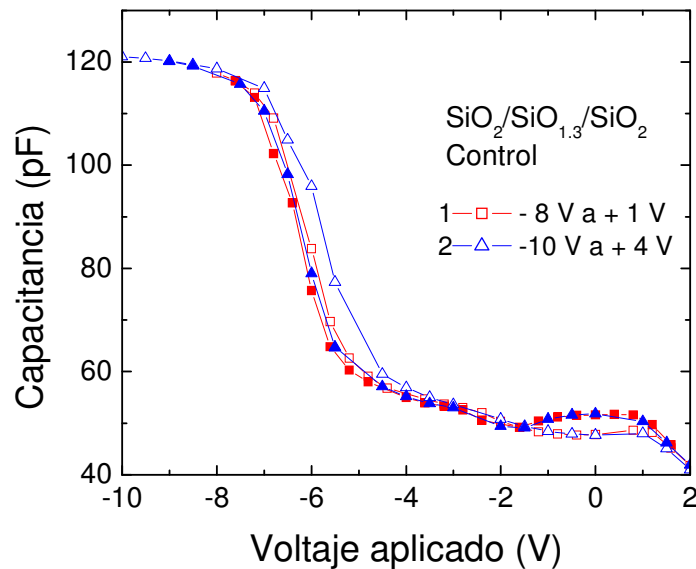


Figura 5.7. Dependencias C-V de la estructura de control (no recocida) sobre un sustrato tipo p ($\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.3}/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$), con una curva inicial de (-8,+2V) y un barrido de voltaje en intervalos de (-10,+4V), en ambos sentidos.

La figura 5.8, muestra las curvas C-V que arrojaron las mediciones de las estructuras de tipo tricapa ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.3}/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$), con $x=1.3$ después de ser recocidas a 1000°C por 60 minutos. De las curvas C-V obtenidas para estas estructuras MIS del tipo A, se pudo observar una capacitancia de acumulación constante de ~ 87 pF y una capacitancia de inversión constante de ~ 40 pF. A partir de la capacitancia de acumulación pudo ser calculado el grosor efectivo de la capa dieléctrica, resultándonos un valor de ~ 79 nm, que corresponde aproximadamente al grosor total de las 3 capas dieléctricas depositadas, descritas en el capítulo 3, de este trabajo de tesis. El valor del V_{FB} inicial es de aproximadamente -1.5 V en base a la curva inicial. La estructura fue escaneada en intervalos de ± 10 V, ± 15 V y ± 25 V (curvas 1, 2 y 3 respectivamente), en ambos sentidos, empezando por la condición de acumulación, mostrándonos una histéresis en el sentido contrario a las manecillas del reloj, con valores de ~ 1 V, 3 V y 13.5 V respectivamente, con una curva inicial de ± 5 V (curva 1), también en ambos sentidos.

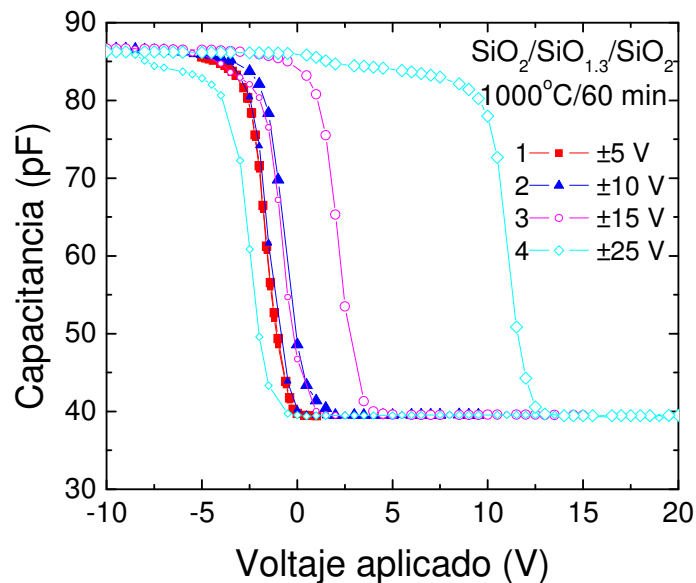


Figura 5.8. Dependencias C-V de la estructura MIS ($\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.3}/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$) con substrato tipo p, con barridos de voltaje en intervalos de $(-10,+10\text{V})$ – azul, $(-15,+15\text{V})$ - magenta, $(-25,+25\text{V})$ - cyan y una curva inicial de $(-5,+1\text{V})$ - rojo.

La figura 5.9, muestra las curvas C-V que arrojaron las mediciones de la estructura con triple capa dieléctrica ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.3}/\text{SiO}_2/\text{n-Si}$) sobre un sustrato de Si tipo n, después de ser recocida a 1000°C por 60 minutos. En esta estructura MIS del tipo A, podemos observar una capacitancia de acumulación constante de $\sim 92 \text{ pF}$ y una capacitancia de inversión constante de $\sim 24 \text{ pF}$. A partir de la capacitancia de acumulación, pudo ser calculado el grosor efectivo de la capa dieléctrica, resultándonos un valor de $\sim 75 \text{ nm}$, que corresponde, aproximadamente, al grosor total de las tres capas dieléctricas de la estructura MIS fabricada. El valor del V_{FB} es de aproximadamente 0 V en base a la curva inicial, indicándonos la ausencia de cargas fijas dentro de la matriz dieléctrica después del proceso de recocido a temperatura alta. La estructura fue escaneada en intervalos de $\pm 20 \text{ V}$, $\pm 25 \text{ V}$ y una curva inicial de $\pm 3 \text{ V}$ en ambos sentidos, mostrándonos un ciclo de histéresis en el sentido de las manecillas del reloj, con valores de ~ 3 y 7 V para las curvas 2 y 3 respectivamente, partiendo de la curva inicial 1.

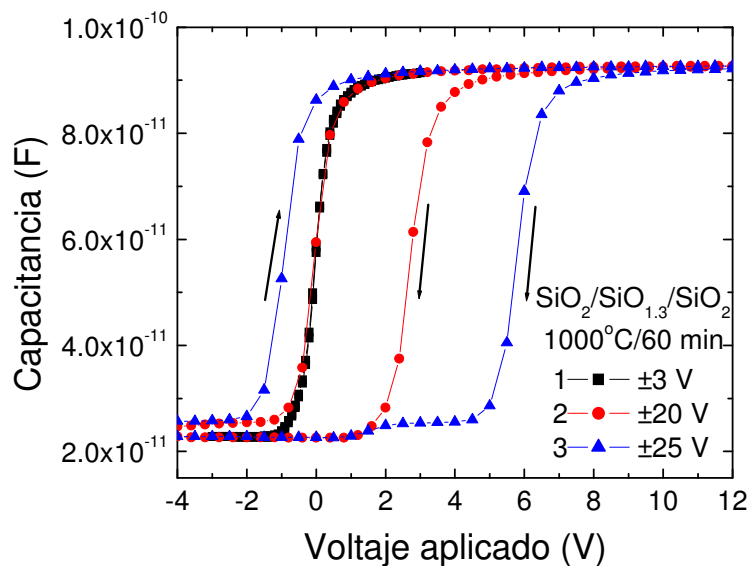


Figura 5.9. Dependencias C-V de la estructura MIS ($\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.3}/\text{SiO}_2/\text{n-Si}$) con sustrato tipo n, con barridos de voltaje en intervalos de $(+20,-20 \text{ V})$ – rojo, $(+25,-25 \text{ V})$ – azul, y una curva inicial de $(+3,-3 \text{ V})$ – negro, todos éstos en la dirección opuesta también.

En la figura 5.10 (a), se muestran las dependencias C-V de la estructura con doble capa dieléctrica ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.3}/\text{n-Si}$) del tipo A (SiO_x , $x=1.3$), recocida a 1000°C por 60 min. Para esta estructura MIS, se obtuvieron valores de 126 pF y 22 pF para las capacitancias de acumulación e inversión respectivamente. Es posible observar un ciclo de histéresis en el sentido de las manecillas del reloj de $\sim 1.2\text{ V}$, para el barrido de $\pm 6\text{ V}$ (curva 2) y de $\sim 3\text{ V}$, para el barrido de $\pm 8\text{ V}$ (curva 3). El valor del V_{FB} inicial, es de -1 V , según se observa en la curva 1 y, el desplazamiento de las curvas 2 y 3, es sólo hacia el lado izquierdo (carga con huecos). La figura 5.10 (b), muestra las curvas G-V que se midieron de la misma estructura MIS del tipo A con bicapa dieléctrica. Nuevamente se observa que los picos permanecen casi constantes en ancho y amplitud.

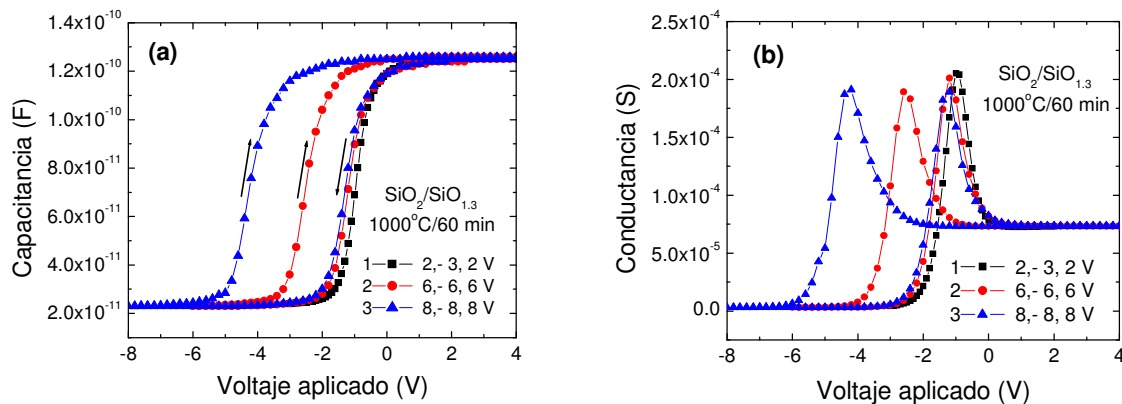


Figura 5.10. Dependencias C-V (a) y G-V (b) de la estructura MIS ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.3}/\text{n-Si}$), con una composición de $x = 1.3$, recocida a 1000°C por 60min. Los barridos de voltaje están en intervalos de $\pm 6\text{ V}$ – curva 2, $\pm 8\text{ V}$ – curva 3, y curva 1 como barrido inicial.

5.1.4 Características de Retención de Estructuras con triple y doble capa dieléctrica.

Para el caso de las mediciones de las características de retención, se utilizaron otros parámetros dependientes del tiempo relativo al V_{FB} de ambas estructuras después de haber sido cargadas con voltajes positivos y/o negativos. Esto es, se midió el cambio que sufría el V_{FB} contra el tiempo después de haber cargado la estructura con electrones o huecos, aplicando un barrido positivo o negativo respectivamente.

En la figura 5.11, se muestran las características de retención de ambas estructuras MIS con triple (curva 1, $x=1.15$) y doble capa dieléctrica (curvas 2 y 3, $x=1.15$ y 1.3 respectivamente), después de haberlas cargado con un barrido lineal de 0 a 20 V, 0 a 18 V y 0 a -8 V para las curvas 1, 2 y 3 respectivamente. El valor del V_{FB} se midió por intervalos de tiempo, después de haber sido cargadas las estructuras, para obtener el cambio en el voltaje de banda plana (ΔV_{FB}). Para el caso de las estructuras MIS tricapa con $x=1.15$, se hicieron mediciones de retención de electrones (se cargó la estructura con electrones), mientras que para la estructura con $x=1.3$, se hicieron mediciones de retención de huecos (se cargó la estructura con huecos).

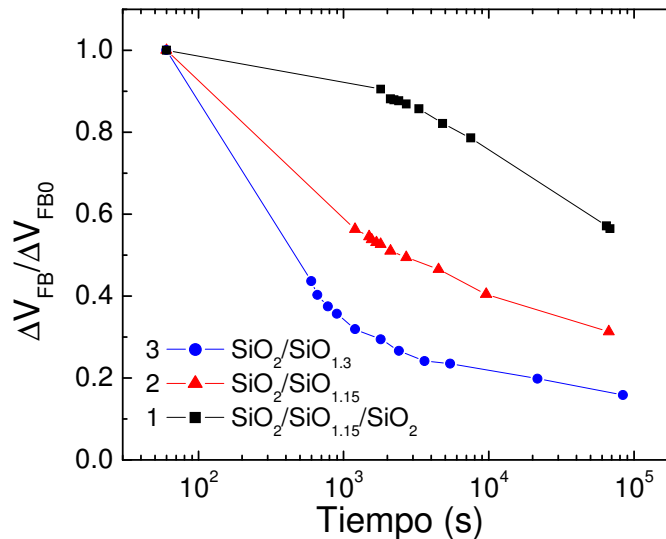


Figura 5.11. Características de retención de carga normalizadas de ambas estructuras con triple (Al/SiO₂/SiO_x/SiO₂/c-Si) y doble (Al/SiO₂/SiO_x/c-Si) capa dieléctrica depositadas inicialmente.

5.2. Caracterización I-V de estructuras MIS con una sola capa dieléctrica de SiO_x

Normalmente en estructuras de memoria no volátiles basadas en nanocristales de silicio, la compuerta dieléctrica está compuesta de al menos tres diferentes capas dieléctricas: (1) una delgada capa de óxido de tunelaje (SiO₂), (2) una capa intermedia de óxido de silicio, la cual contiene los nanocristales (SiO₂-Si NCs) y, (3) una última capa de óxido de compuerta o de control (SiO₂), la cual aísla a los nanocristales de la compuerta

metálica. En la mayoría de los casos cada una de estas capas es obtenida en un sistema de deposición diferente. De este modo y después de observar la distribución de los nanocristales de silicio obtenidos después del procesos de recocido a 1000°C por 60 min, propusimos fabricar estructuras MIS con una sola capa dieléctrica de SiO_x (Al/ SiO_x /c-Si) evaporada térmicamente.

Los resultados obtenidos nos motivaron a estudiar la influencia de una etapa de oxidación intencional durante el proceso de recocido, todo esto para fabricar dieléctricos de compuerta tricapa ($\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ -Si NCs/ SiO_2) con estructura auto-organizada, de una manera controlable y de esta manera evitar la deposición de la tercera capa de óxido de control (SiO_2).

En el capítulo 3 de este trabajo de tesis, no se explica con detalle los procesos de fabricación de este tipo de estructuras MIS con sólo una capa dieléctrica, por el hecho de que estas últimas se propusieron en la etapa final de este trabajo de tesis, tomando en cuenta los resultados aquí obtenidos. Sin embargo, a continuación, se hace una breve explicación de los procesos de fabricación de estas estructuras MIS con capa dieléctrica auto-organizada, a partir de una sola capa de SiO_x . Básicamente el proceso de evaporación térmica de SiO_x es el mismo utilizado en las muestras del tipo A ($x=1.3$), pero ahora con un espesor de 50 nm. Se fabricaron cuatro juegos de este tipo de estructuras MIS con monocapa dieléctrica (Al/ SiO_x /n-Si), con diferentes condiciones de recocido. El primer juego fue recocido a 250°C por 30 min en una atmósfera de Ar, sólo por estabilización (muestras de control). El segundo juego, fue sometido a un proceso de recocido de 1000°C por 60 min en una atmósfera de N_2 , como se hizo anteriormente en muestras del tipo A3. Para el tercer y cuarto juego se realizó un proceso de recocido a 1000°C, de doble etapa, manteniendo el tiempo total de recocido igual a 60 min. La primera etapa de recocido se realizó en una atmósfera de N_2 puro; mientras que la segunda etapa de recocido se llevó a cabo en una atmósfera de 90% N_2 + 10% O_2 . Para las estructuras del tercer juego, los tiempos de recocido fueron de 55 y 5 min, para la primera y segunda etapa respectivamente. Por otra parte, para el cuarto juego, los tiempos seleccionados para la primera y segunda etapa, fueron de 50 y 10 min respectivamente.

Al igual que en las estructuras MIS anteriormente estudiadas en este trabajo, se realizó metalización de Al formando capacitores con una área de $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. Mediciones corriente – voltaje (I-V), se realizaron con un analizador de dispositivos semiconductores Agilent modelo B1500A.

La figura 5.12, muestra las características I-V de los juegos 2, 3 y 4 de las estructuras MIS con monocapa dieléctrica (Al/SiO_{1.3}/n-Si), con un espesor de 50 nm. Se observó que para la muestra recocida en puro N₂ (juego 2, curva 3), la corriente que fluye por la capa dieléctrica comienza a voltajes más bajos. Para los juegos 3 y 4 (curva 2 y 1), la conducción de corriente se manifiesta a voltajes mayores para la estructuras con mas largos tiempos de oxidación en la segunda etapa de recocido.

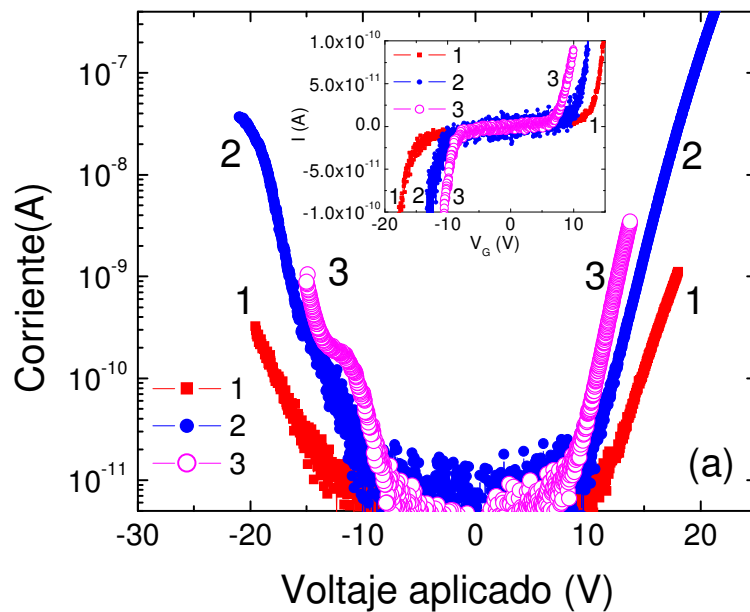


Figura 5.12. Curva I-V obtenidas de estructuras MIS con una capa dieléctrica de SiO_x de 50 nm y un recocido de 1000°C/60 min en N₂ (curva 3), 1000°C/55 min (N₂) + 5 min (O₂) (curva 2) y 1000°C/ 50 min (N₂) + 10 min (O₂) (curva 1).

La diferencia en la corriente que fluye por las estructuras de los juegos 3 y 4 a un voltaje negativo o positivo dado, es más de un orden de magnitud.

En la figura 5.13, se observan las mediciones I-V en la dirección positiva, obtenidas de las estructuras MIS de los juegos 1 (250°C /30 min, Ar) y 2 (1000°C/60 min, N₂). La corriente a través de las estructuras de control comienza a voltajes más bajos, comparado con las corrientes que fluyen por la capa dieléctrica de las estructuras recocidas. Esto es, las propiedades dieléctricas de las estructuras de control no son buenas, ya que por arriba de los 10 V la estructura manifestó corrientes muy altas (rompimiento dieléctrico), mientras que las estructuras recocidas mostraron corrientes del orden de los nA, para voltajes cerca de los 30 V.

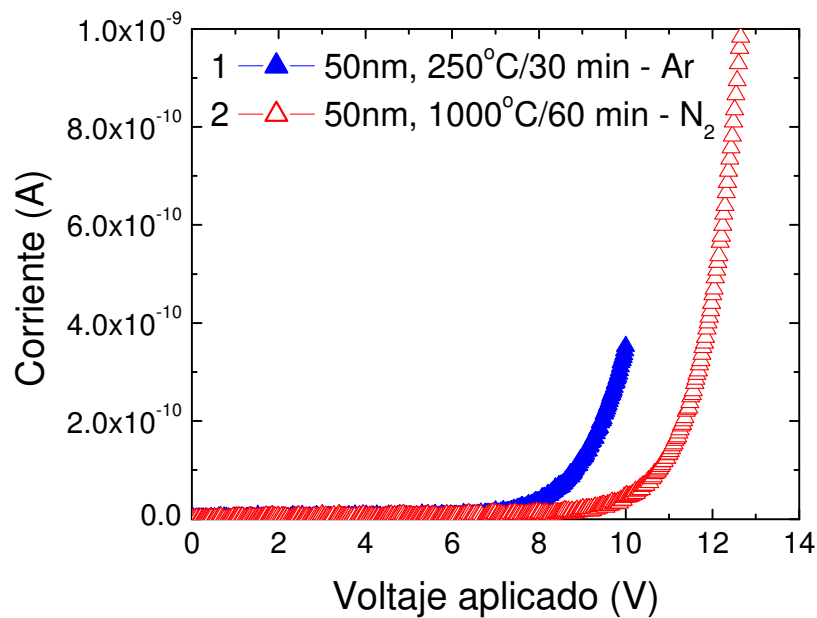


Figura 5.13. Características I-V de estructuras MIS de control (250°C/30 min, Ar) y estructuras recocidas (1000°C/60 min, N₂).

Algunos de los resultados eléctricos más sobresalientes de este tipo de estructura MIS con monocapa dieléctrica inicial, fueron publicados en el artículo 6 adjunto al final de este trabajo de tesis (anexo 4).

Capítulo 6: Discusiones:

Análisis de Resultados

En este capítulo se hará una discusión en base a un análisis de los resultados más sobresalientes de las técnicas de caracterización microestructural y eléctrica utilizadas en los dos capítulos anteriores. El objetivo de esto, es poder interpretar y hacer el análisis completo sobre el comportamiento de estructuras MIS que contienen nanopartículas de silicio, después de haber sido sometidas a procesos de recocido a altas temperaturas. Para poder estudiar estas estructuras, es necesario analizar con detalle los procesos de formación de nanopartículas dentro de la matriz dieléctrica, para después, comprender los fenómenos de carga y descarga que ocurren en el efecto de memoria de dichas estructuras MIS.

6.1 Análisis de resultados microestructurales.

A partir de las micrografías TEM y XTEM (vista superficial y de sección transversal) sobre películas de SiO_x en muestras de control recocidas a 250°C por 30 minutos en una atmósfera de Ar, es posible observar que la película posee una estructura completamente amorfa. El grosor de la capa es de aproximadamente 16 y 13 nm para composiciones de $x=1.3$ y 1.15 (muestras del tipo A y B) respectivamente, tomando como escala de referencia el espaciamiento interatómico del silicio cristalino con orientación (111), que es de 0.313 nm (artículos 4 y 5 – anexo 4).

De los resultados de TEM y XTEM para el mismo tipo de muestras después de un proceso de recocido a 1000°C por 60 minutos en una atmósfera de N_2 , se observa la formación de Si NCs con un diámetro aproximado de 4-5 nm, para las muestras del tipo A ($\text{SiO}_{1.3}/\text{c-Si}$) y de 5-6 nm para muestras del tipo B ($\text{SiO}_{1.15}/\text{c-Si}$), en ambos casos con orientaciones aleatorias. Es importante notar que los NCs se ordenan en su mayoría casi en un plano paralelo, entre la superficie de la capa dieléctrica y la interfaz de ésta con el

substrato de silicio, situándose los nanocristales más cerca de la interfaz $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$, a una distancia de $\sim 3\text{-}4$ nm, en ambas muestras. Este fenómeno pudiera estar asociado a la oxidación de las nanopartículas de silicio que se encuentran dentro de los 5-6 nm por debajo de la superficie de la capa de SiO_x , después de ser expuestas al ambiente (aire).

Partiendo de los resultados XTEM en muestras recocidas del tipo A3 ($\text{SiO}_{1.3}/\text{c-Si}$, $1000^\circ\text{C}/60$ min), es importante destacar que existe una formación o crecimiento epitaxial de átomos de silicio justo en la interfaz $\text{c-Si}/\text{SiO}_2$, esto es, el proceso de recocido a 1000°C por 60 min, no sólo forma nanocristales de Si aislados uno del otro dentro de una matriz dieléctrica de óxido, sino también, en forma de epitaxia sobre la interfaz con un diámetro similar al de los NCs incrustados (3-4 nm de diámetro en forma de semicírculos). Estos resultados fueron publicados en el artículo 5 – anexo 4.

Se espera que muestras recocidas a 700°C por 60 minutos en una atmósfera de Ar, formen nanopartículas de silicio amorfo [132,133], las cuales debido a su misma estructura amorfa y a su baja fracción de volumen en relación a la matriz de óxido circundante, no son posibles de observar mediante TEM, motivo por el cual no se caracterizaron a través de TEM estructuras del tipo A2 y B2 ($\text{SiO}_x/\text{c-Si}$, recocidas a $700^\circ\text{C}/60$ min) en este trabajo de tesis. Sin embargo, algunas de las técnicas más adelante discutidas, muestran resultados interesantes sobre este tipo de muestras.

Como se mencionó al inicio del capítulo anterior, un análisis detallado en ocasiones requiere de la interpretación de dos o más técnicas de caracterización, es por eso que se caracterizó a través de XRD y XRR como técnicas complementarias a TEM. Los resultados de XRD confirman la estructura atómica amorfa de la capa de SiO_x , a través de un escaneo $2\theta/\omega$. Tanto en muestras de control como recocidas, sólo es posible observar los dos picos característicos del silicio cristalino con orientación (100). No es posible detectar la aportación de los nanocristales debido a que el porcentaje atómico de la matriz de óxido circundante es mucho mayor y, la orientación de los nanocristales dentro de la matriz de óxido amorfa es aleatoria, de modo que no existe pico característico que pueda distinguirlos.

Por otra parte, los resultados de XRR muestran en base al espaciamiento angular entre los puentes de interferencia un grosor de 16.8, 16.9 y 14.8 nm para las muestras A1, A2 y A3 respectivamente, y un grosor de 12.2, 12.4 y 10.5 nm para las muestras B1, B2 y B3, respectivamente, indicando que los procesos de recocido a temperaturas altas modifican la estructura atómica de películas SiO_x . Mediante la amplitud de los puentes de interferencia [134], es posible observar que conforme la temperatura de recocido aumenta, la rugosidad de la interfaz se acentúa, corroborando los resultados de crecimiento epitaxial observados en XTEM de la muestra A3. Esto es, a mayor temperatura de recocido, la interfaz $\text{SiO}_x/\text{c-Si}$ se hace más rugosa, debido a la formación de cúmulos de silicio con la misma orientación del substrato, a lo largo de toda la interfaz (artículo 5 – anexo 4).

Con los resultados sobre la composición química obtenidos a través de XPS con dos diferentes ángulos de incidencia (para dos distintas profundidades de análisis) en muestras de control (250°C/30 min) del tipo A1 ($x=1.3$), se confirma que es posible controlar la composición química en películas de SiO_x evaporadas térmicamente con las condiciones de deposición en este trabajo utilizadas, ya que los resultados obtenidos del espectro de Si 2p en alta resolución y después de un acoplamiento gaussiano [135] a los datos experimentales, se observa una fase (pico) de mayor intensidad localizada a la energía de enlace correspondiente a la composición de $x=1.35$ [136] para películas de óxido de silicio con enriquecimiento de silicio (SiO_x). En todos los análisis XPS que se presentan en este trabajo, se utilizó un ángulo de incidencia de rayos-x de 30° para un estudio de los primeros 3 nm por debajo de la superficie de la película de SiO_x y, un segundo ángulo de incidencia de 90°, para el estudio de los primeros 10 nm por debajo de la superficie. Lo anterior con el objetivo de estudiar la influencia que tienen los procesos de recocido en la composición química de la película en sus diferentes profundidades. Resultados muy similares y congruentes fueron encontrados para las muestras de control del tipo B1 (SiO_x , $x=1.15$).

Para las muestras recocidas a 700°C/60 min del tipo A2 y B2 ($x=1.3$ y 1.15), con ángulo de incidencia de 30°, para un análisis XPS dentro de los primeros 3 nm por debajo

de la superficie de la película, se observa un desplazamiento de picos arrojando una sola fase localizada a la energía de enlace correspondiente al SiO_2 (~ 104 eV), indicando que el proceso de recocido a 700°C oxida la superficie de la película, sin embargo, para un análisis dentro de los primeros 10 nm de la película con un ángulo de 90° a la superficie, es posible observar una ligera y no muy bien definida aportación de una fase de Si puro (~ 99 eV).

En base a los resultados descritos anteriormente para las muestras A2 y B2, espectroscopía RAMAN, confirma la existencia de nanopartículas de silicio amorfo [133], como se observa en la figura 6.1. En los espectros de las dos películas recocidas a 700°C , se observa un pico disperso centrado a $\sim 470\text{ cm}^{-1}$ característico del silicio amorfo [44,137, 138]. Esto nos habla de la existencia de una fase de silicio amorfo en este tipo de películas; por otro lado, en las espectros de las muestras recocidas a 1000°C , se observa un sólo pico localizado a $\sim 518\text{ cm}^{-1}$, un indicativo claro de la existencia de nanocristales de silicio [137]. En los espectros obtenidos de las capas de SiO_x sobre substratos de silicio cristalino (líneas solidas), se observó un pico de mayor intensidad bien definido (518 cm^{-1}) para las muestras recocidas a 700 y 1000°C , atribuido a la contribución del sustrato de Si.

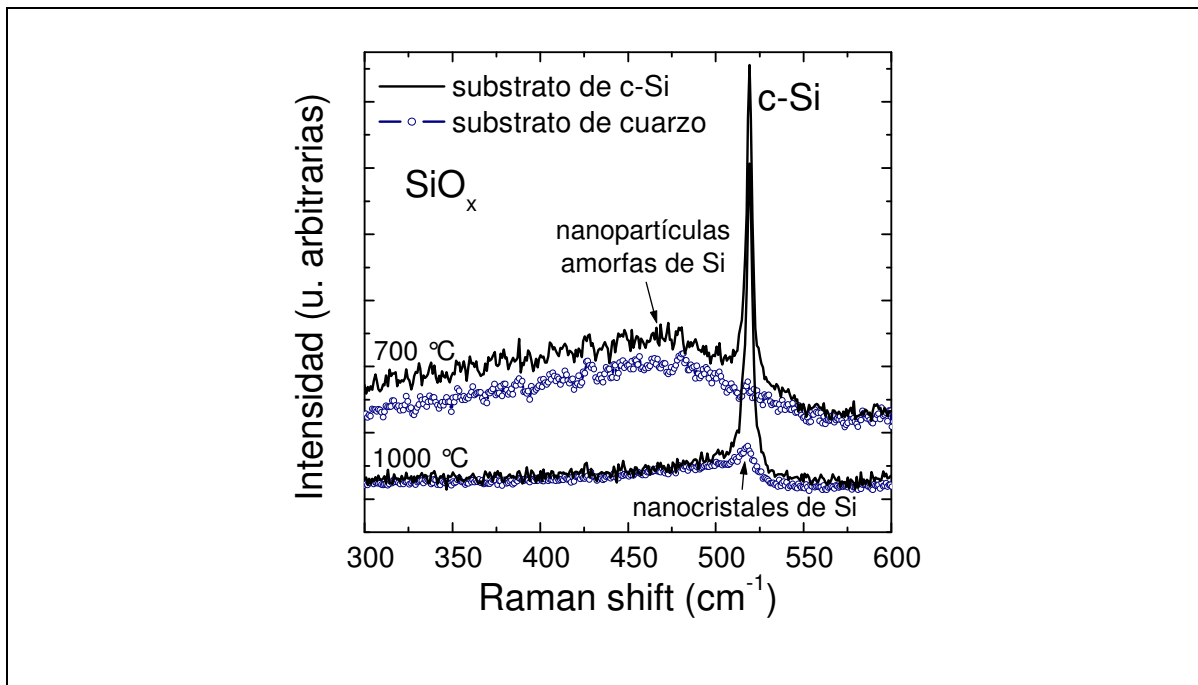


Figura 6.1. Espectros Raman de capas SiO_x ($1\ \mu\text{m}$ de espesor) recocidas a 700°C y 1000°C , depositadas sobre substratos de cuarzo y de silicio cristalino.

Una estimación del límite superior en tamaño de estas nanopartículas puede hacerse a partir de los nanocristales obtenidos de las mismas muestras recocidas a 1000°C, como se han reportado anteriormente en nuestros trabajos. Anteriormente se utilizó espectroscopía visible y ultravioleta cercana para obtener el tamaño aproximado de estas nanopartículas, calculando un diámetro aproximado de 2.1 nm [132].

Los resultados obtenidos de XPS para las muestras recocidas a 1000 °C del tipo A3 y B3, muestran que dentro de los primeros 3 nm por debajo de la superficie de la película, existe sólo una fase de SiO₂ (figura 4.14), mientras que más adentro de la película, aparece la contribución de dos fases claramente separadas, correspondientes a Si y SiO₂ (figura 4.15). Esta división puede atribuirse a la descomposición térmica o separación de fases en los subóxidos de Si durante el recocido, permitiendo la formación de una matriz de óxido más estequiométrica y de nanocristales de Si incrustados en dicha matriz de óxido [135].

Combinando los resultados obtenidos a través de TEM y XPS en muestras recocidas a 1000°C/60 min, podríamos concluir, que dicho proceso de recocido a altas temperaturas, conduce a la formación de nanocristales de silicio con un diámetro de 4-6 nm, incrustados en una matriz estequiométrica de SiO₂. Estos nanocristales de Si, se encuentran distribuidos de manera paralela (distribuidos aleatoriamente en el plano x-y) a la superficie de la película ubicados más cerca de la interfaz c-Si/SiO₂. Este tipo de muestras también manifiestan la existencia de partículas o cúmulos de silicio sobre la interfaz c-Si/SiO_x, que precipitaron por el proceso de recocido, formando parte de la misma estructura atómica del sustrato (epitaxia). Resultados presentados en los artículos 4 y 5 – anexo 4.

Como parte de las capas que conforman la multicapa dieléctrica completa de las estructuras MIS analizadas en este trabajo, un análisis XPS sobre muestras de control y recocidas de películas de SiO₂ depositadas mediante el método de espurreo, descrito en el capítulo 3, mostró que el óxido tiene una composición química estequiométrica antes y después del procesos de recocido, indicando sólo una fase localizada a 103.9 eV de energía de enlace. Esto confirma, que las capas de óxido de compuerta utilizadas en las estructuras MIS fabricadas, tienen una calidad dieléctrica buena y son apropiadas para

aplicaciones en dispositivos de memoria no volátiles, como se ha investigado anteriormente [139,140].

Como técnica complementaria a las discutidas hasta ahora en este capítulo, se utilizó elipsometría de ángulo variable (VASE). Mediante un acoplamiento a los datos experimentales obtenidos por VASE, se obtuvieron los valores del grosor de las capas de SiO_x , así como, el valor del índice de refracción de estas capas. El modelo Cauchy es comúnmente utilizado para mediciones sobre películas dieléctricas y semiconductoras utilizadas en dispositivos MOS [141], por tal motivo, se eligió este modelo para el acoplamiento de los datos experimentales. Es posible observar que el acoplamiento es casi perfecto a las curvas experimentales, destacando aquí que el modelo utilizado es adecuado para el tipo de películas dieléctricas utilizadas en este trabajo experimental.

A partir de dependencias de los ángulos elipsométricos sobre la longitud de onda obtenidas de muestras del tipo A (SiO_x , $x=1.3$) y de su acoplamiento a los resultados experimentales, se obtuvieron los espesores de las capas de SiO_x , los cuales están en excelente acuerdo con los valores obtenidos a través de TEM en sección transversal y muy cerca de los espesores obtenidos a través de Reflectividad de Rayos-X (XRR). Curvas muy similares fueron obtenidas para las muestras con una composición de $x=1.15$, es decir, resultados muy similares para muestras del tipo B ($x=1.15$). Por tanto, de acuerdo a estos resultados, nuevamente confirmamos que el modelo Cauchy es apropiado para películas SiO_x sobre sustratos de silicio. Los resultados obtenidos a través de VASE fueron publicados en los artículos 3 y 5 – anexo 4, adjuntos al final de este trabajo.

En la tabla 6.1, se hace un comparativo de los espesores de las películas SiO_x de control y recocidas a 1000 °C, obtenidos a través de las técnicas XRR, VASE, TEM, así como el grosor establecido por los parámetros de deposición (medido durante la deposición).

Es importante destacar la congruencia de los espesores obtenidos de XRR y Elipsometría con los obtenidos a través de XTEM y los establecidos por las condiciones de deposición.

Tabla 6.1. Espesores calculados por diferentes técnicas de medición aplicadas a las capas de SiO_x ($x=1.1$ y 1.3) en muestras de control y recocidas.

Grosor de la Película SiO_x	Depositado (nm)	XRR (nm)	VASE (nm)	TEM (nm)
SiO_x ($x=1.15$) control (250°)	15.0	12.2	13.1	13.3
SiO_x ($x=1.15$) recocida (700°)		12.4	19.2	—
SiO_x ($x=1.15$) recocida (1000°)	15.0	10.5	13.0	12.6
SiO_x ($x=1.3$) control (250°)	15.0	16.8	16.3	16.2
SiO_x ($x=1.3$) recocida (700°)		16.9	18.9	—
SiO_x ($x=1.3$) recocida (1000°)	15.0	14.8	15.8	13.8

El índice de refracción obtenido de acoplamiento de las curvas experimentales de elipsometría, afirma lo observado por XPS, esto es, con el proceso de recocido a altas temperaturas, este índice disminuye acercándose más al valor estequiométrico de dicho óxido (SiO_2), dando lugar a la separación de fases observada por XPS. Por otra parte, para las curvas de las muestras con óxido de compuerta (SiO_2) espurreado recocidas a 1000°C , el índice de refracción resultó entre los 1.48 – 1.47 dentro del espectro visible, valor muy cerca del ya establecido para el sílice (dióxido de silicio) que está entre 1.47 – 1.45 [130].

La figura 6.2, muestra el comparativo de las tres curvas obtenidas para el índice de refracción (n) de las muestras del tipo A (SiO_x , $x=1.3$) de control y recocida a 1000°C (curvas 1 y 2) y para SiO_2 , espurreado después del recocido nuevamente a 1000°C (curva 3). De acuerdo a los resultados de XPS para la muestra del tipo A3 ($\text{SiO}_{1.3}/\text{c-Si}$, recocida a $1000^\circ\text{C}/60$ min.), una fase corresponde al compuesto de SiO_2 ; sin embargo, con el valor del índice de refracción (n) de esta misma muestra, VASE nos da un valor más alto para n al establecido para SiO_2 . Este resultado, puede atribuirse a la contribución de los nanocristales de silicio, es decir, al atravesar el haz de luz la película de óxido, éste se verá

refractado cada que se encuentre un nanocrystal en su trayectoria, originando así, una alteración en el valor del índice de refracción de la película de óxido.

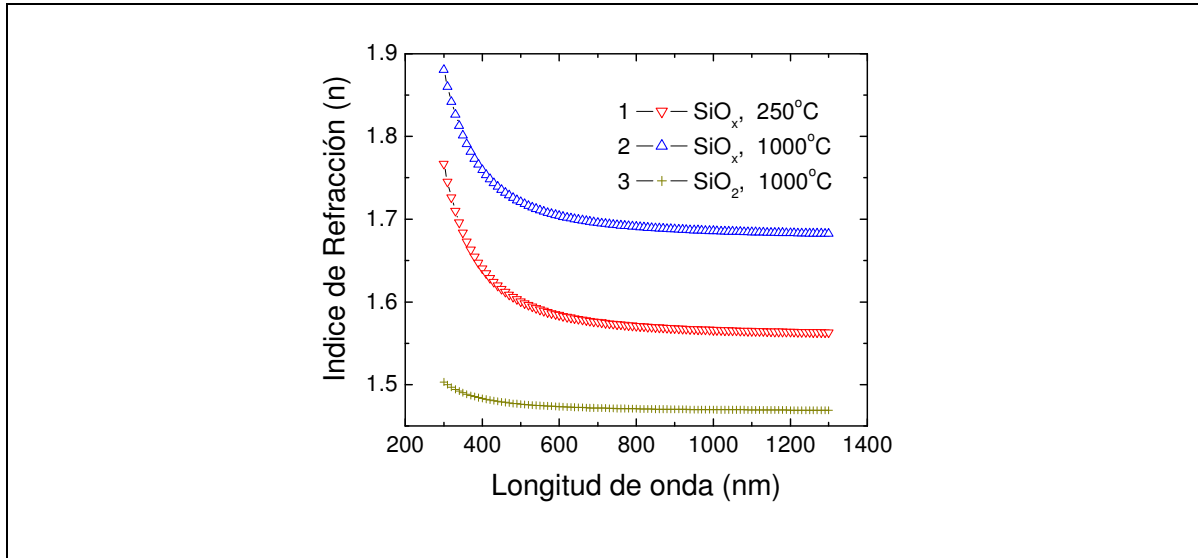


Figura 6.2. Dependencias del Índice de refracción sobre la longitud de onda obtenidos de películas de SiOx de control (curva1), SiOx recocido a 1000 C (curva 2) y SiO2 espurreado (curva3).

En las imágenes de AFM para muestras de control y recocidas del tipo A1 (SiO_{1.3}/c-Si, 250 °C/30 min.) y A3 (SiO_{1.3}/c-Si, 1000 °C/60 min.) respectivamente, se observa que el proceso de recocido conduce a una reducción significativa en la rugosidad de la superficie de la película, dejándola casi atómicamente plana, como se observa en la escala de medición (1.5 nm) de las figuras 4.24 (a) y (b). Esta reducción de la rugosidad superficial, es un resultado consistente a la densificación de película observada anteriormente en la tabla 1 de este capítulo, para muestras recocidas a 1000°C/60min.

Los resultados de AFM obtenidos para las muestras de control y recocidas del tipo B (SiO_{1.15}/c-Si), son consistentes con los resultados de VASE y XRR para el espesor de película; esto es, después de someter las muestras a un proceso de recocido a 700°C/60 min, películas de SiO_x evaporadas térmicamente, sufren un pequeño incremento en el espesor, esto se observa como un incremento en la rugosidad de la superficie obtenida de los resultados AFM. Este efecto puede ser atribuido a la separación de fases que toma lugar en capas de SiO_x después de haber sido recocidas a 700 °C; esto es, comienzan a formarse fases correspondientes a Si y a SiO₂, dejando algunas vacancias o enlaces

flotantes en la matriz que podrían originar un ligero incremento en el espesor de la película y una superficie más rugosa. Por otra parte, en muestras recocidas a 1000 °C, se observa un decremento en la rugosidad de la superficie comparado con muestras de control. Esta densificación puede asignarse a la disociación completa de SiO_x , originando compuestos más densos de SiO_2 y Si [123]. Por tal motivo, se observa un decremento en el espesor de estas películas comparado con muestras de control y también, la rugosidad de la superficie se vuelve casi atómicamente plana.

Un resultado de densificación muy similar fue encontrado con AFM sobre capas de SiO_2 depositadas por espurreo en muestras recocidas a 1000 °C. Estos resultados sobre la densificación de películas de óxido de silicio no estequiométricas (SiO_x) después del proceso de recocido a 1000 °C, son muy importantes y favorecen la incorporación de estas películas en dispositivos con tecnología de capa delgada, utilizados hoy en día en gran cantidad de aplicaciones. Estos resultados obtenidos a través de AFM fueron publicados en los artículos 3 y 4 anexo – 4.

6.2 Análisis de resultados eléctricos.

Para poder controlar el funcionamiento de dispositivos electrónicos es importante comprender detalladamente los fenómenos eléctricos que suceden en estructuras MIS, basadas en nanopartículas de silicio. Por tal motivo, en esta sección analizaremos los resultados eléctricos más sobresalientes obtenidos a través de mediciones C/I-V.

A través de las curvas C-V obtenidas de las estructuras MIS de prueba con una capa dieléctrica de SiO_2 térmico (figura 5.1), se observa una pendiente pronunciada indicando la calidad de la interfaz de esta capa dieléctrica con el substrato de silicio. Por otra parte, con un segundo barrido de voltaje más amplio, las curvas no muestran un ciclo de histéresis debido a que no existen trampas o defectos localizados en la matriz dieléctrica que permitan la captura de carga. De las curvas C-V de estructuras con una capa dieléctrica de SiO_2 depositada a través de espurreo r.f. (figura 5.2) se obtiene propiedades eléctricas buenas después de un procesos de recocido a temperaturas altas; esto es, una pendiente pronunciada (curva 2) entre la condición de acumulación y la de inversión y la

eliminación del ciclo de histéresis después de este recocido, comparado con la curva obtenida para la estructura de control (curva 1). Considerando las propiedades anteriormente discutidas, se concluye que capas dieléctricas de SiO_2 térmicas y espurreadas, muestran buenas propiedades dieléctricas en la matriz e interfaz después de procesos de recocido a 1000°C por 60 min.

Primeramente, si analizamos las curvas C-V iniciales obtenidas de estructuras MIS con triple capa dieléctrica ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.15}/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$), observamos que los procesos de recocido tienen una influencia significativa en las propiedades de este tipo de estructuras. La figura 6.3 muestra las características C-V de estructuras MIS en muestras recocidas a $250^\circ\text{C}/30$ min (curva 1), $1000^\circ\text{C}/30$ min (curva 2) y $1000^\circ\text{C}/60$ min (curva 3). El valor del V_{FB} obtenido en muestras recocidas a bajas temperaturas (250°C) es más negativo, indicando la existencia de cargas fijas positivas en la matriz dieléctrica (el valor negativo de V_{FB} está relacionado con el valor de carga fija positiva presente en la capa dieléctrica). Por otra parte, el valor de V_{FB} se hace más positivo acercándose más a cero, indicando que la cantidad de carga fija positiva en la matriz dieléctrica se elimina casi por completo en muestras recocidas a 1000°C . La pendiente de la curva nos indica la cantidad de defectos en la interfaz c-Si/dieléctrico (una pendiente más pronunciada señala una interfaz de muy buena calidad), de este modo, podemos concluir que el proceso de recocido a temperaturas altas reduce significativamente la cantidad de defectos presentes en la interfaz.

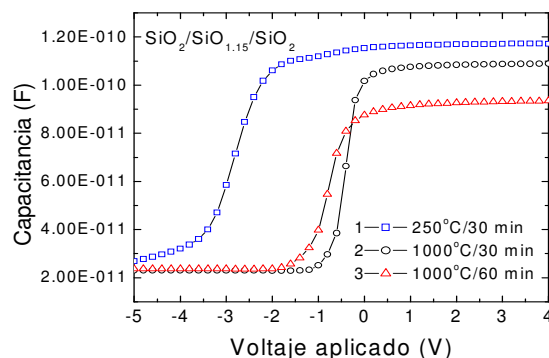


Figura 6.3. Características C-V de estructuras MIS con triple capa dieléctrica y una composición inicial de $x=1.15$ después de los procesos de recocido de $250^\circ\text{C}/30$ min (curva 1), $1000^\circ\text{C}/30$ min (curva 2) y $1000^\circ\text{C}/60$ min (curva 3).

Los cambios observados en las pendientes, así como en el V_{FB} y las variaciones en las condiciones de acumulación e inversión de las curvas C-V sobre las estructuras MIS de control (250°C/30 min) con triple y doble capa dieléctrica estudiadas en el capítulo 5 de este trabajo de tesis, se deben en su mayoría a carga atrapada en algunos de los defectos o trampas del material aislante (SiO_2), defectos en la capa de SiO_x ($x=1.15$) o bien, a defectos en la interfaz $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$. Es importante notar que en estructuras MIS con triple capa dieléctrica, el papel que juega la capa de óxido de tunelaje (SiO_2) es muy importante, ya que por el hecho de ser crecida por oxidación térmica, hace una interfaz en el substrato de silicio de muy buena calidad, mostrado por las pendientes pronunciadas de las curvas C-V obtenidas de este tipo de estructuras. Estos resultados eléctricos fueron publicados en los artículos 1 y 2 – anexo 5, y artículo 4 – anexo 4.

Las estructuras MIS con triple capa dieléctrica ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.15}/\text{SiO}_2/\text{c-Si}$) que fueron sometidas a temperaturas de recocido de 1000°C por 30 min, muestran cambios en el V_{FB} dependientes del voltaje aplicado (barridos de voltaje relativamente bajos) que son atribuidos a la histéresis observada en las curvas (ventana de memoria más grande), por tanto, existe una mayor contribución de electrones y/o huecos que permanecen capturados en trampas o estados relacionados a la capa de SiO_x , entre el óxido de control y el delgado óxido de tunelaje. El valor del V_{FB} se aproxima a 0 V, indicando que el proceso de recocido reduce significativamente la carga fija positiva en el óxido, sin embargo, podemos observar que la información obtenida de dichas mediciones nos habla de una cantidad de defectos o trampas a la interfaz no deseadas, atribuidas a los ligeros cambios en las pendientes de las curvas. Estos resultados pudieran estar relacionados a que el tiempo de recocido (30 min) no es suficiente para crear dos fases (Si y SiO_2) bien definidas y separadas.

Por otro lado, las estructuras MIS con triple capa dieléctrica ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.15}/\text{SiO}_2/\text{c-Si}$) que fueron sometidas a temperaturas de recocido de 1000°C por 60 min, muestran un mejoramiento significativo en la calidad de las capas dieléctricas, es decir, se observa que para ambos tipos de estructuras (n-Si y p-Si), la carga capturada causa un cambio paralelo de las curvas C-V (ciclo de histéresis), lo que indica una distribución uniforme de la carga

capturada. Por tanto, se espera que este cambio paralelo se deba principalmente a la captura de electrones/huecos en nanopartículas y no en trampas de la capa dieléctrica, las cuales tendrían una variación en la distribución espacial y energética [133]. El valor del V_{FB} es aproximadamente cero en ambos casos, por tanto bajo estas condiciones de recocido, la contribución de la carga fija positiva es eliminada casi en su totalidad. Por otra parte, las pendientes obtenidas de las curvas C-V son muy pronunciadas, señalando así, la calidad eléctrica de la interfaz $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$.

Si analizamos detalladamente las dependencia C-V (Figura 5.5 (a)) de la estructura MIS con triple capa dieléctrica ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.15}/\text{SiO}_2/\text{c-Si}$), concluimos lo siguiente: con el barrido de la curva 2, la condición de la estructura permanece igual (la curva 2 se sobrepone sobre la curva 1); esto es, bajo esa intensidad de campo eléctrico, no existen trampas o estados de interfaz que puedan ser cargados. El cambio hacia el lado derecho de la curva 3 (dirección positiva), puede asociarse al hecho de que bajo esa intensidad de campo eléctrico, los electrones pueden atravesar su barrera de 3.1 eV (tunelaje Fowler-Nordheim), mientras que la misma intensidad de campo eléctrico opuesto no es suficiente para que los huecos puedan atravesar su barrera de 4.7 eV.

Por otra parte, con el barrido de las curvas 4 y 5 respectivamente, el campo eléctrico aplicado es suficiente para cargar la estructura con electrones o huecos después de aplicar un mayor barrido de voltaje positivo o negativo respectivamente. La dirección del ciclo de histéresis en sentido a las manecillas del reloj, indica que la estructura es cargada a través del substrato de silicio tipo n y no a través de la compuerta metálica. Nuevamente, el cambio en el V_{FB} es mayor en la dirección positiva que en la dirección negativa, debido a la diferencia en la barrera energética antes explicada (los electrones requieren de menor energía que los huecos para atravesar la barrera energética del óxido de tunelaje).

De esta manera, concluimos que el mecanismo de transporte dominante en este tipo de estructuras MIS con triple capa dieléctrica es atribuido al tunelaje a través del delgado óxido térmico (artículos 1 y 2 – anexo 5 adjuntos al final). Los mecanismos de tunelaje más comunes son el de Fowler-Nordheim y el directo, que dependen de la altura

y del grosor de la barrera, sin embargo, conforme el espesor de la capa de óxido de tunelaje comience a fabricarse mas y mas delgado, esta diferencia en la barrera de energía comienza a despreciarse, dando lugar al mecanismo tunelaje directo, permitiendo tanto a electrones como a huecos atravesar con campos eléctricos más bajos [142].

Un comportamiento muy similar fue observado en las características C-V de las estructuras del mismo tipo con substratos de Si tipo p (figura 5.5 (b)), ahora con un ciclo de histéresis en el sentido opuesto a las manecillas del reloj, donde los procesos de carga fueron observados también a través de mecanismos de tunelaje, como se observó en las estructuras con substratos tipo n.

Con el valor de la capacitancia de acumulación de estas muestras, el grosor efectivo de la capa dieléctrica pudo ser calculado a través de la siguiente fórmula [17],

$$C_{\max}=(A\epsilon_{\text{ox}})/d_{\text{ox}}$$

donde C_{\max} es la capacitancia de acumulación, A es el área del capacitor, ϵ_{ox} es la permitividad del óxido y d_{ox} es el espesor de la capa dieléctrica. Considerando el valor de la capacitancia de acumulación (C_{\max}) de 89 pF de figura 5.5 (a), el espesor efectivo de la capa dieléctrica resultó de ~ 77 nm, que corresponde al grosor total (79 nm) de las tres capas dieléctricas depositadas inicialmente, descritas en el capítulo 3 de este trabajo de tesis.

De las características C-V obtenidas de la mediciones hechas sobre las estructuras MIS (figura 5.6 (a)) con doble capa dieléctrica (Al/SiO₂/SiO_{1.15}/n-Si) después de un proceso de recocido a 1000°C/60 min, se observó una pendiente no muy pronunciada entre las condiciones de acumulación y la de inversión. Esto pudiera atribuirse a defectos o enlaces no satisfechos en la interfaz c-Si/SiO_x, asociados al incremento en el valor de rugosidad por el crecimiento epitaxial de nanopartículas de silicio cristalinas sobre esta misma interfaz, formadas durante el proceso de recocido a 1000°C por 60 minutos como se observó en las imágenes de XTEM (figuras 4.7 (a) y (b)).

Estructuras MIS con triple capa dieléctrica ahora con una composición de x=1.3, fueron caracterizadas a través de curvas C-V, para observar los efectos del proceso de recocido en las propiedades eléctricas de este tipo de estructuras. De las características C-

V obtenidas de este tipo de estructuras con substratos p-Si después de ser recocidas a 250°C/30 min (figura 5.7), se observaron curvas con condiciones de inversión no constantes por arriba de 1 V y cambios pequeños en el V_{FB} , de manera que, este tipo de estructuras, bajo estas condiciones de recocido, no manifiestan propiedades eléctricas buenas en interfaz ni en la matriz dieléctrica (alta densidad de defectos en la capa dieléctrica).

Por otro lado, estructuras MIS tricapa con esta misma composición, después de ser recocidas a 1000°C/60 min, muestran características C-V muy similares a las observadas en estructuras MIS tricapa con la otra composición ($x=1.15$). Esto es, se observó que las pendientes son pronunciadas con condiciones de acumulación e inversión constantes y que el ciclo de histéresis en sentido izquierdo (figura 5.8) o derecho (figura 5.9), indica que las estructuras son cargadas con huecos/electrones que son impulsados con un voltaje negativo/positivo, respectivamente, permitiendo que éstos atraviesen desde el sustrato de silicio a través de la capa ultradelgada de SiO_2 (efecto túnel), hasta llegar a los nanocristales de silicio.

En el gráfico de bandas de la figura 2.10 (b), es posible explicar, nuevamente, con más detalle, el fenómeno de mayor desplazamiento de las curvas C-V en la dirección positiva que en la dirección negativa, observado en estructuras MIS con triple capa dieléctrica, recocidas a 1000°C por 60 minutos. Primeramente se tomarán las características C-V de las figura 5.9 para la explicación de este fenómeno. Con el barrido de la curva inicial (curva 1) de +3 a -3 V y viceversa, se observó una curva de transición con una pendiente definida entre la condición de acumulación y la de inversión, sin ningún ciclo de histéresis observado (bajo el campo eléctrico aplicado, los electrones o huecos no atraviesan por la barrera de potencial). Con el segundo barrido (curva 2) en la dirección negativa de +20 a -20 V, la curva sufre un cambio en el voltaje de banda plana (V_{FB}), desplazando a la curva hacia un voltaje más positivo en relación a la curva inicial, esto se debe a que la condición de la estructura ha sido modificada, al aplicar el voltaje +20V, los electrones generados térmicamente en la región de agotamiento y los obtenidos por difusión dentro del silicio cristalino tipo-p (p-cSi), son atraídos a la superficie del sustrato,

permitiendo a éstos atravesar la capa de SiO₂ (el campo eléctrico aplicado es suficiente para permitir que algunos electrones sobrepasen la barrera de 3.1 eV), de tal modo, que el nanocrystal quede cargado con electrones, ocasionando un cambio en forma paralela a la curva inicial.

Por otra parte, cuando el barrido se efectúa en la dirección opuesta, la curva no sufre cambio alguno con respecto a la curva inicial (se monta sobre la misma), ya que el voltaje negativo de -20 V no es suficiente para cargar a los nanocristales con huecos (bajo esta intensidad de campo eléctrico negativo, los huecos no tienen suficiente energía para sobrepasar la barrera de 4.7 eV), manteniendo la misma condición inicial de la estructura. Sin embargo, para el siguiente barrido de voltaje de +25 a -25 V (curva 3), la curva C-V sufre un mayor desplazamiento en la dirección positiva (después de aplicar 25 V iniciales para el barrido, mayor cantidad de electrones pueden atravesar la barrera energética) y, para el barrido en el mismo intervalo de voltaje en sentido opuesto la curva C-V, también sufre un ligero cambio en la dirección negativa de la curva inicial (con el voltaje aplicado de -25 V, algunos huecos ya pueden atravesar la barrera de los 4.7 eV para ser capturados por los nanocristales).

En conclusión, el cambio más grande en la dirección positiva de las curvas C-V, se debe a que los electrones requieren de menor energía que los huecos para atravesar hacia los nanocristales, ya que la barrera para éstos es más chica (~3.1 eV) que la de los huecos (~4.7 eV), por tanto, estos resultados muestran que el proceso de recocido y en consecuencia, la formación de Si NCs, es decisiva para poder observar un efecto de memoria (retención de carga) a través de un cambio en el voltaje de banda plana (ventana de memoria).

Con el cambio en el voltaje de banda plana (ΔV_{FB}) obtenido de las curvas C-V de la figura 5.9 (histéresis curva 3) y haciendo un despeje en la formula aquí descrita y presentada en el marco teórico de este trabajo de tesis, el valor de la densidad de carga capturada en los NCs (n_{well}) puede ser calculada por la ecuación [30]

$$\Delta V_{FB} = \frac{qn_{well}}{\epsilon_{ox}} \left(t_{end} + \frac{1}{2} \frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_{Si}} t_{well} \right)$$

donde, t_{end} es el grosor de la capa superior de SiO_2 que está por arriba de los nanocristales de silicio, t_{well} es el diámetro del nanocristal y, ϵ_{ox} y ϵ_{si} es la permitividad del óxido y del silicio respectivamente. De este modo, haciendo un despeje en la ecuación, el valor de la densidad de carga capturada obtenido fue de $\sim 4 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$, considerando un ΔV_{FB} de $\sim 7 \text{ V}$ observando en la ventana de memoria máxima de la figura 5.9.

Para la estructuras MIS con doble capa dieléctrica ($\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_{1.3}/\text{n-Si}$) recocidas a 1000°C por 60 min, se obtuvieron las características C-V graficadas en la figura 5.10. En este tipo de estructuras se observó un ciclo de histéresis con un desplazamiento únicamente en el sentido negativo, es decir, con los barridos de ± 6 y $\pm 8 \text{ V}$ (curvas 2 y 3), las curvas C-V no sufren algún cambio significativo hacia el lado derecho con respecto a la curva inicial (se montan sobre la curva 1), ya que el voltaje positivo no es suficiente para cargar a los nanocristales y/o trampas con electrones (debido a que no existen trampas o nanocristales disponibles para éstos), manteniendo la misma condición en la estructura, mientras que bajo los mismos barridos en la dirección opuesta (sentido positivo), sí se puede observar algún cambio hacia la izquierda con respecto a la curva inicial, debido a que un voltaje más negativo crea un cambio en el voltaje de banda plana (ΔV_{FB}), de modo que algunos nanocristales y/o trampas cerca de la interfaz, son capaces de cargarse con los huecos generados térmicamente en la región de agotamiento dentro del silicio cristalino tipo-n (n-Si). Estos huecos son atraídos a la superficie del substrato permitiendo a éstos atravesar la capa de SiO_2 , de tal modo, que ciertos nanocristales y/o trampas queden cargados con huecos, ocasionando un cambio en forma paralela a la curva inicial.

Por la intensidad de campo eléctrico aplicado (voltajes relativamente bajos) y el tamaño de la ventana de memoria observada en este tipo de estructuras con doble capa dieléctrica, se espera que el mecanismo de transporte se dé a través de *tunelaje directo*, por la delgada capa de SiO_2 creada entre el substrato de silicio y la capa de nanocristales durante el proceso de recocido a 1000°C por 60 min. Un comportamiento de carga muy similar al aquí descrito está reportado por Walters R. [143], donde el desplazamiento de la curva C-V hacia el lado izquierdo puede ser explicado asumiendo que la estructura es cargada en trampas o nanopartículas en la capa de SiO_x relacionadas con huecos (cerca de

la interfaz c-Si/dieléctrico), las cuales tienen niveles de energía bien definidos por debajo de la banda de valencia del silicio cristalino, permitiendo el tunelaje directo de huecos desde la banda de valencia del silicio. Una de las ventajas de este tipo de estructuras, es que requieren de voltajes de operación muy bajos, por tanto, el consumo de potencia de estos dispositivos es menor, que es uno de los factores, hoy en día, más valorado en la fabricación de dispositivos microelectrónicos modernos.

Como se observó en los trabajos investigados anteriormente como parte de este proyecto de tesis, la etapa de recocido a altas temperaturas es fundamental para la formación de las nanopartículas de silicio, así como para mejorar las propiedades de estructuras MIS en tanto a reducción de la densidad de defectos en la interfaz $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ y en el bulto del material dieléctrico.

De las características de retención de las estructuras MIS con triple y doble capa dieléctrica recocidas a 1000°C por 60 min, se puede observar que la pérdida de carga sigue un comportamiento aproximadamente exponencial, que pudiera ser atribuido al campo eléctrico interno en los nanocristales después de ser cargados. Las estructuras MIS con “tricapa” dieléctrica ($x=1.3$) pierden cerca del 40% de carga después de 20 horas, mientras que estructuras con “bicapa dieléctrica”, pierden cerca del 65% y 80% ($x=1.15$ y 1.3 , respectivamente) de su carga total después del mismo tiempo. Por tanto, la pequeña capa de óxido térmico crecida sobre las estructuras MIS con triple capa dieléctrica, mejora significativamente las características de retención de dichos dispositivos.

De las características I-V obtenidas de estructuras MIS con una sola capa de SiO_x ($x=1.3$) propuestas al final de este trabajo de tesis, se obtuvieron resultados sobre los mecanismos de transporte observado a través de dichas mediciones; sin embargo, se espera continuar caracterizando eléctrica y estructuralmente para profundizar en el análisis de este tipo de estructuras MIS y poder dar una interpretación más detallada del funcionamiento de este tipo de estructuras.

Capítulo 7: Conclusiones y Recomendaciones

Tomando en cuenta todo el estudio teórico, los resultados obtenidos y la interpretación de éstos, se llegó a las siguientes conclusiones y se espera que en base a los obtenido y observado, se consideren estos resultados para la realización de investigaciones futuras, relacionadas con el desarrollo de nuevos dispositivos semiconductores que contengan nanopartículas, para su aplicación en la fabricación de dispositivos micro y optoelectrónicos.

7.1 Conclusiones

A partir de la caracterización de la estructura y composición de películas dieléctricas de SiO_x y SiO_2 se llegó a las siguientes conclusiones:

1. La *composición inicial, estructura atómica y grosor* de las muestras de control ($250^\circ\text{C}/30$ min) del tipo SiO_x depositadas sobre Si cristalino y composiciones de $x=1.3$ y 1.15 , fueron determinadas a través de microscopía de transmisión electrónica (TEM), en vistas superficiales y de sección transversal, difracción y reflectividad de rayos-x (XRD y XRR), espectroscopía de fotoelectrones por rayos-x (XPS), con dos diferentes ángulos de incidencia y espectroscopía elipsométrica de ángulo variable (VASE). Los resultados obtenidos de éstas técnicas fueron todos congruentes a los parámetros establecidos inicialmente por las condiciones de deposición; por tanto, películas de óxido de silicio con una composición controlada fuera de estequiometría, pueden ser depositadas utilizando el método de evaporación térmica. La estructura atómica de las capas de SiO_x en muestras de control recocidas por estabilización ($250^\circ\text{C}/30$ min), es completamente amorfa como se observó en los resultados obtenidos por TEM y XRD.
2. Los resultados de composición química obtenidos a través de XPS para películas de SiO_x recocidas a 700°C por 60 minutos, demostraron que toma lugar una etapa de inicialización de separación de fases, esto es, se observó una fase de SiO_2 y otra muy

pequeña y no muy bien definida contribución de Si puro. Por otra parte, como técnicas complementarias a la anterior, se utilizaron espectroscopía Raman y elipsométrica para determinar la estructura atómica y el índice de refracción de la matriz dieléctrica respectivamente. Los resultados Raman indicaron la aportación de una fase de silicio amorfo dentro de la matriz dieléctrica (nanopartículas de silicio amorfo en SiO_2) y el índice de refracción obtenido por elipsometría baja hasta valores muy cercanos a los del compuesto SiO_2 . Los espesores de películas obtenidos por XRR y Elipsometría muestran un ligero incremento, atribuido al reordenamiento atómico que comienza a tomar lugar.

3. Para películas de SiO_x con composiciones de $X=1.3$ y 1.15 que fueron sometidas a un proceso de recocido de 1000°C por 60 minutos, se obtuvieron resultados a través de TEM que muestran la existencia de nanopartículas de silicio cristalino (Si NCs) auto-organizadas dentro de una matriz de amorfa de SiO_2 , así como, un *crecimiento epitaxial* sobre el sustrato de silicio. Los Si NCs se encuentran distribuidos uniformemente en el plano x-y dentro de la matriz amorfa, localizados en su mayoría en un plano más cerca de la interfaz c-Si/ SiO_2 que de la superficie de la película; esto es, el proceso de recocido a alta temperatura favorece a la precipitación de átomos de silicio que se encuentran cerca de la interfaz c-Si/ SiO_x dejando una delgada capa ($\sim 3-4$ nm) de SiO_2 entre dicha interfaz y los nanocristales formados.

La capa superior amorfa observada entre los NCs de Si y la superficie de la película está asociada a la oxidación de los nanocristales cerca de la superficie después de ser expuestas este tipo de muestras a condiciones atmosféricas ambientales. XPS con un ángulo de incidencia de 90° para una profundidad de análisis de ~ 10 nm, demostró la contribución de SiO_2 y Si con dos fases bien definidas y localizadas en las energías de enlace establecidas para ambos compuestos. XRR claramente indicó que el proceso de recocido a temperaturas altas aumenta la rugosidad de la interfaz c-Si/ SiO_2 , corroborando los resultados de crecimiento epitaxial observados por XTEM.

4. Se ha demostrado que el proceso de recocido a altas temperaturas de películas de SiO_x depositadas sobre sustratos de silicio cristalino por evaporación térmica, conduce a la *separación de fases, densificación de la película* y modificación de la rugosidad de la

interfaz c-Si/SiO₂. Los resultados obtenidos por microscopía de fuerza atómica (AFM) sobre películas de SiO_x, mostraron que la superficie de la película es casi atómicamente plana, después de un recocido de 1000°C. Éste es un resultado muy valorado en la incorporación de este tipo de películas en dispositivos de tecnología de película delgada.

5. SiO₂ depositado por espurreo reactivo r.f. (con las condiciones de deposición utilizadas en este trabajo de tesis) sobre sustratos de silicio cristalino, mostraron una composición estequiométrica antes y después de los procesos de recocido; es posible depositar películas de óxido de silicio (SiO₂) con una composición estequiométrica estable utilizando los parámetros iniciales aquí propuestos.

Los efectos de memoria en estructuras MIS con doble y triple capa dieléctrica, fueron estudiados a través de mediciones eléctricas y a través de dichos resultados se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Estructuras MIS con doble (Al/SiO₂/SiO_x/c-Si) y triple (Al/SiO₂/SiO_x/SiO₂/c-Si) capa dieléctrica en muestras de control (250°C/30 min) con ambas composiciones, mostraron malas propiedades eléctricas observadas a través de las curvas C-V; esto es, defectos asociados con la matriz dieléctrica y la interfaz c-Si/SiO_x. Por tanto, con los cambios observados en las pendientes de las curvas C-V y las condiciones no constantes de acumulación e inversión, este tipo de estructuras no son eléctricamente estables para observar procesos de carga y descarga asociados a un dispositivo de memoria no volátil.
2. Efectos de carga y descarga fueron observados en estructuras del tipo MIS después de ser recocidas a 1000°C por 60 minutos en una atmósfera de N₂. Estructuras MIS con doble capa dieléctrica (Al/SiO₂/SiO_x/c-Si) con una composición de $x=1.3$, mostraron un desplazamiento en el ciclo de histéresis en un solo sentido, esto es, se observó un fenómeno de carga con huecos después del campo eléctrico aplicado. Este tipo de estructuras iniciaron su ciclo de histéresis a voltajes relativamente bajos, asociando este fenómeno a procesos de tunelaje directo de huecos en los procesos de carga.
3. Estructuras MIS con triple capa dieléctrica recocidas a temperatura alta (1000°C/60 min), mostraron ciclos de histéresis (ventanas de memoria) bien definidos y paralelos a la

curva inicial. Con el desplazamiento de las curvas C-V en ambos sentidos, se observaron principalmente, procesos de tunelaje Fowler-Nordheim dependientes del campo eléctrico para electrones y huecos.

4. Los efectos de retención de carga con alta calidad fueron observados en las estructuras MIS con triple capa dieléctrica recocidas a 1000°C, a diferencia de las estructuras con doble capa dieléctrica, las cuales perdieron más del 50% de su carga después de 20 hrs. Por tanto, la capa de óxido térmico, el proceso de recocido y en consecuencia, la formación de nanocristales de silicio, es decisiva para poder observar un efecto de memoria (retención de carga). La etapa de recocido a su vez es utilizada para *disminuir los defectos* en el material dieléctrico, para lograr una buena calidad en la interfaz SiO₂/c-Si y tener buenas propiedades de aislamiento en dicho material. Con estos resultados podemos concluir que la carga es capturada en la capa intermedia del dieléctrico que contiene los nanocristales de silicio.

7.2 Trabajo futuro.

Considerando los resultados estructurales y eléctricos obtenidos de estructuras MIS con doble y triple capa dieléctrica, se propuso la fabricación de estructuras MIS con una sola capa dieléctrica de SiO_x entre el sustrato de silicio y la compuerta metálica (Al/SiO_x/c-Si). De esta manera, se espera continuar con la investigación estructural y eléctrica de este nuevo diseño de estructuras MIS que después de un proceso de recocido de doble etapa a 1000°C, manteniendo el tiempo total igual a 60 min, se obtenga una matriz dieléctrica tricapa (SiO₂/SiO₂-Si NCs/SiO₂) auto-organizada, evitando la utilización de dos o más procesos en la fabricación del dieléctrico de estructuras MIS.

Tomando en cuenta las propuestas hechas, se espera que este trabajo de tesis sea considerado como punto de partida para la continuación o la creación de nuevos proyectos de investigación sobre las propiedades de estructuras Metal-Aislante-Semiconductor (MIS, *metal-insulator-semiconductor*) que contengan nanocristales de silicio en su matriz dieléctrica.

Referencias Bibliográficas

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors (<http://www.itrs.net>)
- [2] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films* (Academic Press, London 2002).
- [3] R. Ludeke, *IBM Journal of Research and Development*, Vol. 44 (2000) No. 4.
- [4] Richard C. Jaeger-2nd edition (2002). *Introduction to microelectronic fabrication*. Upper Saddle River, *New Jersey*: Prentice-Hall.
- [5] Michele L. Ostraat, *Synthesis and characterization of aerosol silicon nanoparticle nonvolatile floating gate memory*, California Institute of Technology (2001) Pasadena CA.
- [6] Jan Uwe Schmidt "Synthesis of silicon nanocrystal memories by sputter deposition" Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung (2004).
- [7] Min She "Semiconductor Flash Memory Scaling" University of California, Berkeley (2003).
- [8] K.W. Guarini, C.T. Black, Y. Zhang, I.V. Babich, E.M. Sikorski and L.M. Gignac, *Low voltage, scalable nanocrystal. FLASH memory fabricated by templated self assembly*. in *IEDM Tech. Dig.*, 2003, pp. 541–544.
- [9] Lorenzo Pavesi and Rasit Turan, *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications*. Copyright _ 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-32160-5
- [10] Terrazas G. Juan M., Nedev Nicola R. y Valdez S. Benjamín, *Caracterización Estructural y Eléctrica de Estructuras Semiconductoras para Memorias de Silicio Nanocristalinas*, 2^{do} Coloquio de Posgrado MyDCI, Noviembre 26 y 27 del 2007, Mexicali, BC, Mexico, pp. 98-102, ISBN: 978-970-735-098-4.
- [11] K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, Y. Kawasoe, *Advances in Materials Research 9: Nano and Micro Materials*, Springer Berlin Heidelberg (2008).
- [12] D. Lammers, "Moto lab builds 4-Mbit 'nanocrystal' memory," *EETimes*, (<http://www.eetimes.com/story/OEG20030331S0023>), March 31, 2003.
- [13] Enrique G. Leon Lopez, *Principios Fundamentales de los Dispositivos Semiconductores*, ISBN: 968-18-5336-9

- [14] Neamen, D.A. (1992), *Semiconductors Physics and Devices: Basic Principles*. Homewood, IL: Irwin.
- [15] Pierret, R.F. *Advanced Semiconductors Fundamentals*. Reading MA: Addison Wesley, 1987.
- [16] Thomas, Jens. (2001), *Silicon*. Estados Unidos, Marshall Cavendish
- [17] Streetman, Ben G., Sanjay Benerjee. (2000), *Solid State Electronic Devices*, Estados Unidos. Prentice Hall
- [18] Per Eklund, *Multifunctional nanostructured Ti-Si-C thin films*, Linkoping studies in science and technology: Dissertation No. 1087 (2007) ISBN: 9789185715312.
- [19] D. Minoli, *Nanotechnology Applications to Telecommunications and Networking*, Copyright © 2006 by John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [20] Zs.J. Horvath, *Current Applied Physics* 6 (2006) 145-148
- [21] L. Guo, E. Leobandung, and S. Y. Chou, *Appl. Phys. Lett.* 70, 850 (1997).
- [22] A. Wellner, R. E. Palmer, J. G. Zheng, C. J. Kiely, y K. W. Kolasinski, *J. App. Phys.* 91, 3294 (2002).
- [23] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 197.
- [24] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, F. Priolo, *Nature* 408 (2000) 440.
- [25] B.M. Monroy Peláez, "Nanocristales de Silicio: para mejorar la eficiencia de las celdas solares", *Materiales Avanzados 2010*, IIM-UNAM, Num. 14, 9-18.
- [26] Conibeer G, Green M, Corkish R, Cho Y, Cho E-C, Jiang C-W, Fangsuwannarak T, Pink E, Huang Y, Puzzer T, Trupke T, Richards B, Shalav A, Lin K 2006 *Thin Solid Films* **511-512** 654
- [27] E. Tsoi, P. Normand, A. G. Nassiopoulou, V. Ioannou-Sougleridis, A. Salonidou and K. Giannakopoulos, *J. Phys.:Conf. Series* 10, 31 (2005).
- [28] P. Dimitrakis , P. Normand , E. Vontitseva , K. H. Stegemann , K. H. Heinig and B. Schmidt, *J. Phys.:Conf. Series* 10, 7 (2005).
- [29] T. W. Kim, D. C. Choo, J. H. Shim, S. O. Kang, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2168.
- [30] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. Crabbé, and K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1377 (1996).

- [31] C. Y. Ng, T. P. Chen, L. Ding, S. Fung, IEEE Electron Device Letters, 27 (2006) 4.
- [32] D. Tsoukalas, P. Dimitrakis, S. Kolliopoulou, P. Normand, Materials Science and Engineering B 124-125 (2005) 93-101.
- [33] S. Serikawa, F. Omata, IEEE Trans. Electron Dev. **49**, 820 (2002).
- [34] J. U. Schmidt, B. Schmidt, Mat. Sci. Eng. B **101**, 28(2003).
- [35] J.M. Terrazas Gaynor, Caracterización estructural y eléctrica de estructuras semiconductoras para memorias de silicio nanocristalinas, Instituto de Ingeniería-UABC, (2009), Mexicali, B. C.
- [36] C. Busseret, A. Souifi, T. Baron, S. Monfray, N. Buffet, E. Gautier, M. N. Semeria, Materials Science and Engineering C 19 (2002) 237-241
- [37] S. Oda, in: Proc. 26th Int. Conference on Microelectronics MIEL 2008, Vol. 1, Electron Dev. Soc., 2008, pp. 31-34.
- [38] T. Feng, H. Yu, M. Dicken, J. R. Heath, and H. A. Atwater, Appl. Phys. Lett. 86, 033103 (2005).
- [39] B. Schmidt, K. H. Heinig, L. Röntzsch, K. H. Stegemann, Materials Science-Poland, Vol. 25, No. 4, 2007.
- [40] J. Terrazas, N. Nedev, E. Manolov, B. Valdez, D. Nesheva, R. Bruggeman, Properties of thin SiO₂ films deposited by r.f. sputtering, J. Opt. and Adv. Materials, Vol.1 No.3 (2009) 394-397.
- [41] A.E. Abom, Materials design and characterization of the active regions of gas sensitive field-effect devices, , Linköping studies in science and technology: Dissertation No. 743 (2002).
- [42] T. Z. Lu, M. Alexe, R. Scholz, V. Talelaev, and M. Zacharias, Appl. Phys. Lett. 87, 202110 (2005).
- [43] D. Nesheva, I. Bineva, Z. Levi, Z. Aneva, Ts. Merdzhanova and J.C. Pivin, Vacuum 68, 1-9 (2003).
- [44] D. Nesheva, C. Raptis, A. Perakis, I. Bineva, Z. Aneva, Z. Levi, S. Alexandrova, H. Hofmeister, J.Appl.Phys 92, 4678-4683 (2002).
- [45] L. X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, and M. Zacharias, Appl.Phys.Lett., 81, 4248 (2002).

- [46] H. Rinnert, M. Vergnat, and G. Marchal, *Mater. Sci. Eng.*, B 69–70, 484 (2000).
- [47] N. Nedev, D. Nesheva, E. Manolov, R. Brüggemann, S. Meier, K. Kirilov And Z. Levi, *J. Optoelectronics and Adv. Materials* No. 1 (2007).
- [48] Nicollian E.H, Brews, J.R. (1982), *MOS (Metal Oxide Semiconductors) Physics and Technology*. Estados Unidos, John Wiley & Sons Inc.
- [49] Neil H. E. Weste, David M. Harris, *CMOS VLSI Design – A Circuits and Systems Perspective*, Fourth Ed. Addison-Wesley (2009).
- [50] M. Sopinsky, V. Khomchenko, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 7 (2003) 97.
- [51] *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, by S.M. Sze, ISBN 0-471-33372-7
- [52] Sze, S.M. (2002), *Semiconductors Devices: Physics and Technology*, Segunda Edición. Estados Unidos, Wiley & Sons.
- [53] J. M. Vossen and W. Kern, *Thin Film Processes II*, Academic Press, San Diego, CA (1991).
- [54] M. A. Liberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, Jhon Wiley and Sons, Inc, NY, 1994.
- [55] W. D. Westwood, *Reactive Sputtering and Deposition. Thin Films*, Ottawa, Canada, 1997.
- [56] S. Berg, T. Nyberg, H. O. Blom, and C. Nender, “Computer modeling as a tool to predict deposition rate and film composition in the reactive sputtering process,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, no. 3, pp. 1277–1285, 1998.
- [57] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, CA (1992).
- [58] F. Yun, B. J. Hinds, S. Hatatani, S. Oda, Q. X. Zhao, y M. Willander, *Thin Solids Films* 375, 137 (2000).
- [59] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Sayito, T. Fujita y N. Itoh, *J. Appl. Phys.* 75, 7779 (1994).
- [60] F. Yubero, A. Barranco, J. P. Espinos, y A. R. Gonzales-Elipse, *Surf. Sci.* 436, 202 (1999).
- [61] J. Woollam, B. Johs, C. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, C. Bungay, *Optical Metrology CR72* (1999) Denver, CO.

- [62] Hafnium-based Intel® 45nm Process Technology (<http://www.intel.com/technology/45nm/index.htm>)
- [63] W. Brown and J. Brewer, *Nonvolatile Semiconductor Memory Technology: A Comprehensive Guide to Understanding and Using NVSM Devices* (IEEE Press, New York, 1998).
- [64] A.S. Sedra and K.C. Smith, *Microelectronic circuits* (5th ed.) New York, Oxford ISBN 0-19-514251-9.
- [65] Baker, R. Jacob (2008). *CMOS: circuit design, layout and simulation* (2nd ed.) Wiley-IEEE p xxix ISBN 978-0-470-22941-5.
- [66] P. Cappelletti, *Microelectron. Reliab.* 38 (1998) 185.
- [67] R. A. Rao, R. F. Steimle, M. Sadd, C. T. Swift, B. Hradsky, S. Straub and T. Merchant, *Solid-State Electronics* 48 (2004) 1463-1473.
- [68] J Blauwe, Nanocrystal nonvolatile memory devices, *IEEE Trans Nanotechnology*, 1, 72-77, Mar, 2002
- [69] S.Y. Huang, S. Banerjee, R.T. Tung, S. Oda, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 576.
- [70] S. Tiwari, J. A. Wahl, H. Silva, F. Rana, and J. J. Welser. Small silicon memories: confinement, single-electron and interface state considerations. *Applied Physics A*, 2000.
- [71] Ostraat, M.L., De Blauwe, J.W., Green, M.L., Bell, L.D., Brongersma, M.L., Casperson, J., Flagan, R.C., and Atwater, H.A. 2001 *Applied Physics Letters* **79**(3) 433-435.
- [72] B De Salvo et al How far will silicon nanocrystals push the scaling limits of NVMs technologies,? In *IEDM Tech Dig*, 597-600, 2003
- [73] A. Fazio, *Flash Memory Scaling*, www.mrs.org/publications/bulletin, MRS Bulletin/November 2004.
- [74] D. Nesheva, N. Nedev, E. Manolov, I. Bineva, H. Hofmeister, *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 725 (2007).
- [75] H. I. Hanafi and S. Tiwari, "Fast and long retention-time nano-crystal memory," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 43, no. 9, pp. 1553–1558, 1996.
- [76] H. Grabert and Michel H. Devoret, "Single charge tunneling: Coulomb blockade phenomena in nanostructures," New York: Plenum Press, 1992.

- [77] E. W. H. Kan, W. K. Choi, W. K. Chim, E. A. Fitzgerald and D. A. Antoniadis, J. Appl. Phys. Vol. 95, pp 3148-3152, 2004.
- [78] John C. Vickerman (1997), Surface Analysis – The Principal Techniques. Estados Unidos, John Wiley & Sons Ltd.
- [79] Goldstain, J.I. (2003). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer ISBN 0306472929
- [80] D. Sarid, Scanning Force Microscopy. (Oxford University Press, 1990).
- [81] R. Weisendanger, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, (Cambridge University Press, NY, USA, 1994).
- [82] Ambios Technology Corporation, Operators Manual, Q-Scope 250/400 Nomand (2007), www.AmbiosTech.com, New York, USA: John Wiley & sons, 1998.
- [83] D. Briggs and M.P. Seah, Practical Surface Analysis Vol 1 – Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy (John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1990).
- [84] Zs. Czigany, J. Neidhardt, I. F. Brunell and L. Hultman, Ultramicroscopy 94, 163 (2002).
- [85] D. B. Williams and C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy (Plenum Press, New York, USA, 1996 ISBN 0-306-45324-X).
- [86] M. H. Loretto, Electron beam analysis of materials (Chapman and Hall, London, 1984).
- [87] D. B. Williams and C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy (Plenum Press, New York, USA, 1996 ISBN 0-306-45324-X).
- [88] P.E.J. Flewitt and R.K. Wild, Physical Methods for Materials Characterization (IOP Publishing Ltd. 1994)
- [89] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction 2nd ed., Addison-Wesley, Reading, MA (1978).
- [90] M. Birkholtz, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, Wiley-WCH, Weinheim, Germany (2006).
- [91] I. KOJIMA and B. LI, The Rigaku Journal , Vol. 16, number 2, 1999.
- [92] Jens Als-Nielsen, Elements of Modern X-Ray Physics, Wiley, NY, (2001).
- [93] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, 2nd ed.
- [94] H. Tompkins, WVASE32 Software Training Manual, J.A. Woollam Co., Inc., 2006.

- [95] R.A. Synowicki, *Thin Solid Films* 313-314 (1998) 394-397.
- [96] Sze, S.M, Kwok K. NG. (2007), *Physics of Semiconductors Devices*, Tercera Edición. Estados Unidos, Wiley & Sons.
- [97] Hayt, Williams H. *Teoría Electromagnética*, 1ra Edición-Editorial McGraw-Hill (2006) ISBN: 9701056205 ISBN-13: 9789701056202
- [98] Keithley, Application Note Series, Gate dielectric Capacitance-Voltage Characterization, Number 2239 (2006) Keithley Instruments Inc.
- [99] K. F. Schuegraf and C. Hu, "Reliability of thin SiO₂," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 9, pp. 989–1004, 1994.
- [100] Walters R J, Bourianoff G I and Atwater H A, 2005 *Nature Mater.* **4** 143–6
- [101] R. H. Fowler and L. W. Nordheim, "Electron emission in intense electric fields," *Proc. R. Soc. A*, vol. 119, pp. 173–181, 1928.
- [102] M. Lenzlinger and E. H. Snow, "Fowler-Nordheim tunneling into thermally grown SiO₂," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 1, pp. 278–283, 1969.
- [103] Smit G D J, Rogge S and Klapwijk T M, 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3852–4
- [104] Ben-Chorin M, Möller F and Koch F, 1994 *Phys. Rev. B* **49** 2981–4
- [105] Ioannou-Sougliridis V, Ouisse T, Nassiopoulou A G, Bassani F and Arnaud d'Avitaya F, 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 610–4
- [106] Ciurea M L, Draghici M, Iancu V, Reshotko M and Balberg I, 2003 *J. Lumin.* **102–103** 492–7
- [107] Pooley D M, Ahmed H, Mizuta H and Nakazato K, 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4772–6
- [108] Ben-Chorin M, Möller F and Koch F, 1995 *Phys. Rev. B* **51** 2199–213
- [109] W. Kern and D. Poutinen, *RCA Rev.*, 31, 187 (1970)
- [110] US FED STD 209E Cleanroom Standars-agregar link
- [111] Irina Bineva, Nanopartículas de Silicio obtenidas en capas de SiO_x evaporadas térmicamente, Instituto de Física de la Materia Condensada, (2004) Sofia, Bulgaria.
- [112] M. Nakamura, Y, Mochizuki, K. Usami, Y. Itoh and T. Nozaki, *Solid State Commun.* 50 (1984) 1079-81.
- [113] H. Rinnert, M. Vergnat and A. Burneau, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 237-43.

- [114] G. Perez and J. M. Sanz, *Thin Solid Films* 416 (2002) 24-30
- [115] E. V. Jelenkovic, K. Y. Tong, M. C. Poon, J. S. L. Wong, *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 1673 (1994).
- [116] E. V. Jelenkovic, K.Y. Tong, *J. Vac. Sci. & Technol. B: Microel. Nanom. Str.* **15**, 209 (1997).
- [117] T. Serikawa and F. Omata, High-Mobility Poly-Si TFT's Fabricated on Flexible Stainless-Steel Substrates, *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS* **20**, pp. 574-576 (1999).
- [118] T. Serikawa and F. Omata, High-Quality Polycrystalline Si TFTs Fabricated on Stainless-Steel Foils by Using Sputtered Si Films, *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES* **49**, pp. 820-825 (2002).
- [119] May, Gary S. and Simon Sze. (2004). *Fundamentals of Semiconductors Fabrication*. Estados Unidos, Wiley.
- [120] I.J.R. Baumvol, Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon, *Surface Science Reports* 36 (1999) 1-166.
- [121] Y.C. Fang, Z.J. Zhang, M. Lu, *Journal of Luminescence* 126 (2007) 145-148.
- [122] S.N.G. Chu and T.T. Sheng, *J. Electrochem. Soc: Solid state science and technology*, Vol. 131, New Jersey (1984) No. 11.
- [123] C. Gravalidis, S. Logothetidis, N. Hatziaras, A. Laskarakis, I. Tsiaoussis, N. Frangis, *Applied Surface Science* 253 (2006) 385-388.
- [124] E. Chason and T. M. Mayer, *Critical Rev. Solid State Mat. Sci.*, **22**, 1 (1997).
- [125] K. Stoev and K. Sakurai, *The Rigaku J.*, **14**, 22 (1997).
- [126] R. Alfonsetti, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci, *Applied Surface Science* 70/71 (1993) 222-225.
- [127] T. Hattori, K. Azuma, Y. Nakata, M. Shioji, T. Shiraishi, T. Yoshida, K. Takajashi, H. Nohira, Y. Takata, S. Shin, K. Kobayashi, *Appl. Surf. Sci.* 234 (2004) 197-201.
- [128] K-J. Lee, T-D. Kang, H. Lee, S. Hong, S-H. Choi, K. Kim, D-W. Moon. *Mat. Res. Symp. Proc.* Vol. 817 (2004).
- [129] Harland G. Tompkins, WVASE32 ®Software Training Manual, ©2006 J.A. Woollam Co. Inc.

- [130] I.H. Malitson, J. Opt. Soc. Am 55 (1965) 1205-1209.
- [131] Gorachand Ghosh. Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals, Opt. Commun. 163, 95-102 (1999) doi:10.1016/S0030-4018(99)00091-7
- [132] D. Nesheva, N. Nedev, Z. Levi, R. Brüggemann, E. Manolov, K. Kirilov, and S. Meier: Semiconductor Science and Technology Vol. 23 (2008) 045015 (8 pp)
- [133] N. Nedev, D. Nesheva, E. Manolov, R. Brüggemann, S. Meier and Z. Levi, in: *Proc. 26th International Conference on Microelectronics MIEL 2008* Vol. 1 (2008), p. 117
- [134] I. Kojima, B. Li, T. Fujimoto, Surf. Interface Anal. 28 (1999) 267-270.
- [135] D. V. Nicolau, U. R. Muller and J. M. Dell, Proc. of SPIE Vol. 5275 (2004) 374-377.
- [136] R. Alfonsetti, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci, Applied Surface Science 70/71 (1993) 222-225.
- [137] Z. Iqbal, and S. Veprek, Raman Scattering from Hydrogenated Microcrystalline and Amorphous Silicon, J. Phys. C, 1982, vol. 15, pp. 377-392.
- [138] T. Y. Chien, C. T. Chia, T. C. Lin, and S. C. Lee, Chinese Journal of Physics, Vol. 46 (2008) No. 1.
- [139] N. Nedev, D. Nesheva, E. Manolov, R. Brüggemann, S. Meier, K. Kirilov, Z. Levi, J. Optoelectron. Adv. Mater. **9**, 182 (2007).
- [140] N. Nedev, D. Nesheva, E. Manolov, R. Brüggemann, S. Meier, Z. Levi, R. Zlatev, Journal of Physics: Conference Series **113**, 012034 (2008).
- [141] H. Tompkins, WVASE32 Software Training Manual, J.A. Woollam Co., Inc., 2006.
- [142] K. Han, I. Kim and H. Shin, IEEE Trans. Electron Devices 48, 874 (2001).
- [143] Walters R J, Bourianoff G I and Atwater H A, 2005, Nature Mater. 4 143-6

Agradecimientos

Agradezco primeramente a Dios por brindarme la oportunidad de continuar con mi preparación profesional en este trabajo de Doctorado.

Doy gracias a todas y cada una de las personas que contribuyeron de manera directa o indirecta para la realización y culminación de este proyecto de investigación.

Agradezco a todo el personal de Instituto de Ingeniería de la UABC, por la convivencia profesional y personal que siempre me ofrecieron, y por supuesto, por su ayuda y disposición para todos los trámites que se realizaron.

Especialmente a:

Dr. Nicola Nedev, por todo el apoyo y la confianza que depositó en mí, en todo este tiempo. Por cada uno de sus consejos y enseñanzas que sin duda alguna, fueron pieza clave en este trabajo, y sobre todo, agradezco esa convivencia entre amigos que siempre me brindó.

Dr. Benjamín Valdez, por haber depositado en mí su confianza para emprender este trabajo doctoral, y sobre todo, por el apoyo que siempre me otorgó en las diferentes oportunidades de movilidad académica que se presentaron durante el periodo de mi proyecto.

Dra. Lydia, por todos esos cursos teóricos, que indudablemente me permitieron comprender muchos de los factores que juegan un papel importante en la tecnología de dispositivos semiconductores.

Gracias a los Doctores Diana, Emil e Irina, del Instituto de Física de la Materia Condensada de Bulgaria, por el gran apoyo en la fabricación de muestras. Agradezco también, a todo el personal del Centro para el Microanálisis de Materiales de la Universidad de Illinois, por capacitarme y permitirme utilizar todo el equipo especializado para el análisis microestructural. Al Dr. Ivan Petrov, por todo el tiempo que dedicó en mi proyecto, durante mi estancia en el CMM.

Y finalmente, gracias a toda mi familia, ya que sin su apoyo, este trabajo no hubiera sido posible. Gracias a mis padres que han sido un gran ejemplo para mí en todo momento, a mi hermana Marina, por las desveladas que compartió conmigo en el proceso de edición, y a ti Fabiola, por tu comprensión, tu ayuda incondicional y todo el apoyo que siempre me has dado, Te Amo.

Artículos en Revistas Indizadas y Arbitradas

6. N. Nedev, D. Nesheva, **M. Curiel**, E. Manolov, I. Petrov, B. Valdez and I. Bineva, *Electrical characterization of MOS structures with self-organized three-layer gate dielectric containing Si nanocrystals*, J. of Physics: Conference Series (aceptado)
5. **M. A. Curiel**, N. Nedev, D. Nesheva, J. Soares, R. Haasch, M. Sardela, B. Valdez, B. Sankaran, E. Manolov, I. Bineva and I. Petrov, *Microstructural Characterization of Thin SiO_x Films Obtained by Physical Vapor Deposition*, Materials Science and Engineering B Vol. 174 (2010) 132–136.
4. **M. Curiel**, I. Petrov, N. Nedev, D. Nesheva, M. Sardela, Y. Murata, B. Valdez, E. Manolov, I. Bineva, *Formation of Si nanocrystals in thin SiO₂ films for memory device applications*, Materials Science Forum Vol. 644 (2010) pp 101-104.
3. E. Manolov, **M. Curiel**, N. Nedev, D. Nesheva, J. Terrazas, B. Valdez, R. Machorro, J. Soares, M. Sardela, *Influence of thermal annealing on the properties of sputtered Si rich silicon oxide films*, Solid State Phenomena Vol. 159 (2010) pp 101-104.
2. J. M. Terrazas, N. Nedev, E. Manolov, B. Valdez, D. Nesheva, **M. A. Curiel**, R. Haasch and I. Petrov, *Effect of oxygen to argon ratio on the properties of thin SiO_x films deposited by r.f. sputtering*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, doi: 10.1007/s10854-009-9942-z (2009).
1. N. Nedev, E. Manolov, D. Nesheva, J. M. Terrazas, B. Valdez, **M. A. Curiel** and R. Zlatev, *Electrical and Infrared Characterization of Thin SiO₂ Films Deposited by R.F. Magnetron Sputtering*, J. Optoelectronics and Adv. Mat., Vol. 11, No. 9, pp. 1300-1303 (2009).

Memorias de Congreso en Extenso

3. **Mario Alberto Curiel Alvarez**, Nicola Radnev Nedev, Benjamin Valdez Salas, Caracterización Microestructural de Capas Delgadas de SiO_x Enriquecidas con Si, Congreso Nacional de Estudiantes de Posgrado del Instituto de Ingeniería, UABC, Mexicali, B.C., 25 al 27 de Noviembre de 2009, Editorial UABC, ISBN: 978-607-7753-33-9.
2. **Mario Alberto Curiel Alvarez**, Nicola Radnev Nedev y Benjamín Valdez Salas, Influencia de la Composición de SiO_x en los Efectos de Memoria de Estructuras Metal-Aislante-Semiconductor que Contienen Nanocristales de Silicio, 3^{er} Coloquio de Posgrado MyDCI, Noviembre 26-28 del 2008, Mexicali, BC, Mexico.
1. **Curiel A. Mario**, Nedev Nicola R. y Valdez S. Benjamín. Propiedades de Estructuras Metal-Aislante-Semiconductor que Contienen Nanocristales de Silicio, 2^{do} Coloquio de Posgrado MyDCI, Noviembre 26 y 27 del 2007, Mexicali, BC, Mexico, pp. 89-93, ISBN: 978-970-735-098-4.