

Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



“Fabricación de Capacitores MIM de Al_2O_3 y YSZ por la técnica de Depósito por Capa Atómica”

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Lizeth Alvarez Villa

Ensenada, Baja California, septiembre de 2018.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

FABRICACIÓN DE CAPACITORES MIM DE Al_2O_3 Y YSZ POR LA TÉCNICA DE
DEPÓSITO POR CAPA ATÓMICA

TESIS

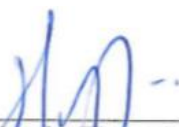
PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO
DE

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

LIZETH ALVAREZ VILLA


Aprobada por:




Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez
Director
(Presidente)




Dra. Eunice Vargas Viveros
Codirector
(Secretario)



Dr. Franklin David Muñoz Muñoz
Sinodal
(Vocal)



Dr. Rubén César Villareal Sánchez
Sinodal
(Vocal)



Eduardo Antonio Murillo Bracamontes
Sinodal
(Vocal)

Resumen

En el presente trabajo de tesis se realizó la fabricación y la caracterización eléctrica de capacitores tipo metal-aislante-metal o MIM (por sus siglas en Inglés). Los capacitores fueron fabricados con películas dieléctricas de 50 nm, de los materiales circonia estabilizada con itria (YSZ) y óxido de aluminio (Al_2O_3), además, con películas delgadas de oro (Au) utilizadas como contactos eléctricos. Las películas dieléctricas fueron sintetizadas a través de la técnica de Depósito por Capa Atómica (ALD), en su modalidad térmica y asistida por plasma (PEALD), y las de oro por la técnica de Evaporación Térmica. En la síntesis de las diferentes películas delgadas de YSZ se varió la proporción del óxido de itrio (Y_2O_3) respecto al óxido de zirconio (ZrO_2). Se midió el espesor de las películas utilizando Reflectometría Espectroscópica UV-Vis, se comprobó la obtención de YSZ con un estudio de Difracción de Rayos X (XRD) y se analizó la composición química de las películas con la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), obteniendo los picos característicos de Zr, Y, O y C. Para la caracterización eléctrica se realizaron curvas de Corriente-Voltaje (I-V), Capacitancia-Voltaje (C-V) y Carga-Descarga a Corriente Constante. En las curvas I-V se obtuvo la corriente de fuga y el voltaje de ruptura en los capacitores, y al mismo tiempo se determinó que al utilizar los dieléctricos sintetizados por PEALD se obtienen mejores propiedades dieléctricas, en este caso destacándose el Al_2O_3 ; mientras que con las curvas C-V se confirmó la obtención de capacitores con estructura MIM. Con las curvas de Carga-Descarga a Corriente Constante se determinó la capacitancia y el tiempo de descarga a temperatura ambiente, 50, 100 y 150 °C, donde se observó un comportamiento pseudocapacitivo a partir de 50 °C en los capacitores de YSZ. La muestra de YSZ que tiene la estequiometría con menor proporción de itrio (9:2-Zr:Y) fabricada por PEALD resultó tener la mayor pseudocapacitancia en todas las temperaturas, aumentando su capacitancia más de 50 veces a 150 °C en comparación a temperatura ambiente. Por otra parte, los capacitores de Al_2O_3 no presentaron aumento de capacitancia al incrementar la temperatura.

Palabras clave: Capacitor MIM, pseudocapacitancia, películas delgadas, ALD, YSZ, óxido de aluminio.

Abstract

In this thesis project metal-insulator-metal (MIM) capacitors were fabricated and electrically characterized. The capacitors were constructed using 50 nm of dielectric films, either of yttria stabilized zirconia (YSZ) or aluminum oxide (Al_2O_3), and thin films of gold (Au) as electrical contacts. The dielectric films were synthesized through Atomic Layer Deposition (ALD), in its thermal and plasma enhanced (PEALD) modes, and the gold contacts through Thermal Evaporation. During the YSZ synthesis process, the ratio of yttrium oxide (Y_2O_3) and zirconium oxide (ZrO_2) was constantly changed. The films thickness was measured through Spectroscopic Reflectometry UV-Vis, the YSZ formation was verified with X-Ray Diffraction (XRD) and its chemical composition was analyzed through X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), seeing the typical signals for Zr, Y, O and C. For the electrical characterization Current-Voltage (I-V), Capacitance-Voltage (C-V) and Charge-Discharge Constant Current curves were used. In the I-V curves it was able to determine the leak current and rupture voltage, and with this information it was possible to find out that the PEALD synthesized dielectrics had the best dielectric properties, specifically the Al_2O_3 one; while with the C-V curves it was able to see that a MIM structure was achieved for the capacitors. With the Charge-Discharge Constant Current study it was possible to determine the capacitance and discharge time at different temperatures (room temperature, 50, 100 and 150 °C), where at 50 °C was seen a pseudocapacitance behavior in the YSZ capacitors. The PEALD synthesized YSZ sample with lower yttrium proportion (9:2-Zr:Y) stichometry had the highest pseudocapacitance at all temperatures, increasing, from room temperature, 50 times its value at 150 °C. The Al_2O_3 capacitors, on the other side, did not show any increase in capacitance while increasing the temperature.

Key words: MIM capacitor, pseudocapacitance, thin films, ALD, YSZ, aluminum oxide.

Agradecimientos

A la **Universidad Autónoma de Baja California (UABC)**, que me brindó los conocimientos necesarios para realización de este trabajo, así como, la formación académica y profesional para ejercer como Ingeniero en Nanotecnología.

Al **Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN)** de la **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)**, que me proporcionó la infraestructura y los recursos para el desarrollo de este proyecto.

A mi director de tesis, el **Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez**, que me otorgó la confianza y los recursos necesarios para la realización de este trabajo.

A mi comité de tesis, **Dra. Eunice Vargas Viveros**, **Dr. Franklin David Muñoz Muñoz**, **Dr. Rubén Cesar Villareal** y al **Dr. Eduardo Antonio Murillo Bracamontes**, por los valiosos consejos en la escritura de esta tesis.

Al **Dr. Eder Germán Lizárraga Medina**, por los consejos y el apoyo brindado en la escritura y en la caracterización eléctrica de los capacitores.

Al **Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez**, por los excelentes consejos que me otorgó a lo largo de la realización de este proyecto.

Al **M.C. David Alejandro Domínguez Vargas**, por su apoyo en la caracterización fisicoquímica de los capacitores.

Al **M.C. Jorge Adolfo Jurado Gonzales**, por la amistad y la capacitación en el uso de los equipos de síntesis.

Al **Ing. Gerson Torres Miranda**, por el gran apoyo en las mediciones eléctricas presentadas en este trabajo.

A si como a mis compañeros de clase y todo mi grupo de trabajo que me brindaron apoyo incondicional durante esta etapa de mi vida.

Dedicatoria

Este trabajo de tesis es dedicado con mucho amor y cariño a mis padres Dalia Villa Espinoza y German Gerardo Alvarez Portillo, ya que sin ellos esto no hubiera sido posible. Les agradezco todo lo que me han dado con mucho esfuerzo y dedicación, procurando que nunca me faltara nada. Gracias por apoyarme en todos mis sueños y metas, los quiero mucho. También a toda mi familia, ya que sin ellos no fuera la persona que soy, en especial a mis hermanos German Alvarez Villa y Eduardo Alvarez Villa, que siempre han estado cuando los necesito.

A todos mis compañeros que llevaron a cabo conmigo esta travesía llamada universidad, que fue una de las etapas más importantes de vida y a quienes llevaré en mi memoria por siempre. Al conocerlos obtuve amistadas verdaderas que perdurarán para toda la vida, en las buenas y en las malas.

INDICE

Resumen.....	I
Abstract.....	II
Agradecimientos	III
Dedicatoria	IV
Lista de Figuras.....	VII
Lista de tablas	VIII
Capítulo 1. Introducción	1
1.2. Objetivo General	6
1.2.1. Objetivos específicos.....	6
1.3. Organización de la tesis.....	7
Capítulo 2. Antecedentes y fundamentos teóricos.	8
2.1. Capacitores.....	8
2.2. Técnicas de Fabricación y Materiales	12
2.2.1 Depósito por Capa Atómica (ALD).....	12
2.2.2. Depósito por Capa Atómica Asistido por Plasma	13
2.2.3. Evaporación Térmica.....	14
2.2.4. Óxido de aluminio (Al_2O_3)	15
2.2.4. Circonia estabilizada con itria (YSZ).....	16
2.3. Métodos de caracterización	19
2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)	19
2.3.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos (XPS)	20
2.3.3 Reflectometría Espectroscópica Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	21
2.3.4. Curvas Capacitancia-Voltaje (C-V).....	21
2.3.5 Curvas Corriente-Voltaje (I-V).....	22
2.3.6 Carga-Descarga a Corriente Constante	23
Capítulo 3. Metodología	25
3.1. Fabricación de Capacitores MIM	25
3.2. Caracterización Físicoquímica de Materiales.....	28
3.3. Mediciones eléctricas.....	28
Capítulo 4. Resultados y discusión	31
4.1. Espesores	31
4.2. Composición química.....	31

4.2.1. Análisis XPS	31
4.2.2. Análisis XRD.....	33
4.3. Mediciones eléctricas.....	34
4.3.1. Curvas Corriente-Voltaje (I-V).....	34
4.3.2 Curvas Capacitancia-Voltaje (C-V)	36
4.3.3 - Carga-Descarga a Corriente Constante	38
Capítulo 5. Conclusiones y Trabajo a Futuro.	43
Literatura citada	44

Lista de Figuras

Figura 1. Ley de Moore, incremento exponencial del número de transistores cada 2 años, tomada y modificada de (Waldrop, 2016).....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 2. Estructura de un capacitor tipo MOS.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 3. Gráfica de Ragone, Imagen traducida de (Luo et al., 2014).	4
Figura 4. Tipos de supercapacitores. Tomada y modificada de (Anwar et al., 2015).....	5
Figura 5. Estructura de capas de un capacitor MIM.	8
Figura 6. Supercapacitor de doble capa.....	9
Figura 7. Esquema de una SOFC, tomada y modificada de (Wilson & Barnett, 2008).	10
Figura 8. Capacitor Pt/RuOx/YSZ/RuO _x , tomada de (Molina-Reyes et al., 2018).....	11
Figura 9. Capacitor MIM utilizando electrodos de oro, Al ₂ O ₃ y YSZ.....	11
Figura 10. Esquema del ciclo ALD.	12
Figura 11. Comparativa entre ciclo ALD con plasma y térmico. Tomada y modificado de (Profijt, Potts, van de Sanden, & Kessels, 2011b).	14
Figura 12. Esquema del sistema de evaporación térmica.	15
Figura 13. Fase cubica del YSZ, tomada de (Molina-Reyes et al., 2018).	17
Figura 14. Difracción de rayos X y Ley de Bragg.	20
Figura 15. Esquema de funcionamiento XPS.....	21
Figura 16. Señal de entrada en la prueba C-V.	22
Figura 17. Curva característica de capacitores MIM	22
Figura 18. Carga-descarga de un capacitor comercial.	23
Figura 19. Curvas carga-descarga galvanostática de un electrodo híbrido LDH Ni-Co a diferentes densidades de corriente. Tomada y modificada (Chen, Hu, Chen, Yan, & Wu, 2014).	24
Figura 20. Esquema estructural de los capacitores	25
Figura 21. Configuración del sistema de medición	29
Figura 22. Conexión de electrodos en los capacitores	29
Figura 23. Análisis XPS de las diferentes películas de YSZ sintetizadas	32
Figura 24. Espectros XRD YSZ-PEALD 9:2, YSZ-H ₂ O 7:1, YSZ-H ₂ O 7:2.	33
Figura 25. Curvas I-V de capacitores MIM de YSZ y Al ₂ O ₃	34
Figura 26. a) Curvas I-V de capacitores de alumina. b) corriente de fuga a 1, 1.5 y 2V, de los capacitores de Al ₂ O ₃	35
Figura 27. a) Curvas I-V de capacitores de YSZ. b) corriente de fuga a 1, 1.5 y 2V, de los capacitores de YSZ.....	36
Figura 28. Curvas C-V de -2V a 2V de los capacitores de YSZ-H ₂ O.....	37
Figura 29. Curvas C-V de -2 V a 2 V de los capacitores de Al ₂ O ₃ -H ₂ O	38
Figura 30. Análisis Carga-Descarga a Corriente Constante, a) 25 °C y b) 50°C	39
Figura 31. Análisis Carga-Descarga a Corriente Constante, a) 100 °C y b) 150°C.....	40
Figura 32. Análisis Carga-Descarga a Corriente Constante, a) Curvas de descarga a 25 °C, 50 °C, 100 °C y 150 °C en los capacitores de Al ₂ O ₃ -H ₂ O, b) Curvas de descarga a 25 °C, 50 °C, 100 °C y 150 °C del capacitor YSZ-PEALD 9:2, c) Curva de descarga a 150 °C de los capacitores alumina-H ₂ Oy YSZ PEALD 9:2.	41
Figura 33. a) Gráficos representativos de capacitancia vs temperatura, b) Gráfico logarítmico de temperatura vs capacitancia.	42

Lista de tablas

Tabla 1. Ciclos ALD para la obtención de 50 nm de Al_2O_3 a 200 °C.....	27
Tabla 2. Razón de ciclos $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ y superciclos para la obtención de 50nm de YSZ a 200 °C. Porcentaje de espesor y químico de Y_2O_3 , y porcentaje atómico de Y.....	27
Tabla 3. Espesores de las películas dieléctricas medidas por UV-Vis.....	31
Tabla 4. Porcentaje de Y respecto a Zr evaluado por XPS.	33
Tabla 5. Corriente de fuga a 1V, 1.5V, 2V y voltaje de ruptura dieléctrica.	35
Tabla 6. Capacitancias obtenidas a 25°C, 50°C, 100°C y 150°C.	42

Capítulo 1. Introducción

El desarrollo tecnológico y bienestar de nuestra sociedad se ha visto impulsado en gran parte gracias a la electrónica, ya que ha impactado positivamente en diversas áreas de interés como: medicina, telecomunicaciones, generación y distribución de energía, alumbrado, aeroespacial, transportes, etc. Sus avances y aportaciones permiten que la humanidad posea mayor calidad de vida y esperanza en la resolución de problemas complejos.

La electrónica inició su desarrollo en 1947 cuando en los laboratorios Bell, en Estados Unidos de América, se inventó el transistor. Pasaron 7 años para que J. Kilby en los laboratorios de Texas Instruments en Estados Unidos de América, lograra incorporar exitosamente 4 transistores en un sólo circuito integrado, también llamado “chip”, donde además incluyó algunos componentes pasivos (tales como, resistencias). A partir de 1954, el número de transistores en un sólo chip se ha duplicado cada 2 años aproximadamente; a esta tasa de crecimiento exponencial se le conoce como ley de Moore, como se muestra en la Figura 1. (Waldrop, 2016)

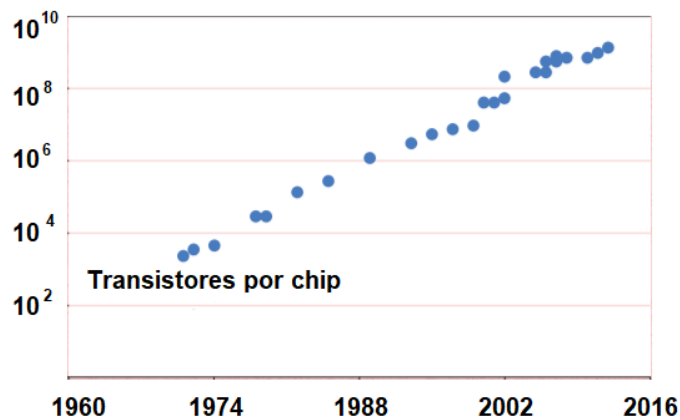


Figura 1. Ley de Moore, incremento exponencial del número de transistores cada 2 años, tomada y modificada de (Waldrop, 2016).

Ahora bien, la microelectrónica es el área de la electrónica que se ha encargado de lograr el éxito en la miniaturización e integración de los componentes en un chip. Típicamente se emplean materiales semiconductores, dieléctricos y metales que sean

compatibles con procesos de fabricación en masa. Ante esta necesidad resalta el depósito de películas delgadas como método preferido para fabricar las estructuras de los componentes en los circuitos integrados. Particularmente, el silicio ha sido el material más utilizado dentro de la microelectrónica debido a sus propiedades semiconductoras y su abundancia en el planeta; incluso se ha denominado el valle del silicio a una región industrial en California, Estados Unidos de América, donde han florecido grandes compañías tecnológicas como Intel, Cisco, Google, etc. (“Silicon Valley Competitiveness and Innovation Project |,” n.d.)

Un componente típico de la microelectrónica es el capacitor MOS, cuya estructura se presenta en la Figura 2. En este dispositivo, el sustrato semiconductor es silicio dopado que puede ser tipo p (con Boro) o tipo n (Fósforo), sobre el cual se crece una película de óxido de silicio (SiO_2) y finalmente se le deposita una película metálica. El valor máximo de capacitancia, es decir, cuánta carga o energía almacena un dispositivo, depende proporcionalmente del valor de la constante dieléctrica del SiO_2 (ϵ) y de forma inversamente proporcional al espesor. Por lo tanto, si se requiere almacenar más carga se puede disminuir el espesor del dióxido de silicio o buscar un óxido con mayor constante dieléctrica. Por un lado, la disminución del espesor de la película de SiO_2 es factible, sin embargo, esta disminución puede tomar lugar hasta los 20 nm, ya que a espesores menores surgen problemas de corriente de fuga, por lo que resulta conveniente utilizar otros óxidos con mejores propiedades dieléctricas que pueden continuar la miniaturización de los dispositivos y en el caso del capacitor, aumentar la carga almacenada (Groner, Elam, Fabreguette, & George, 2002).

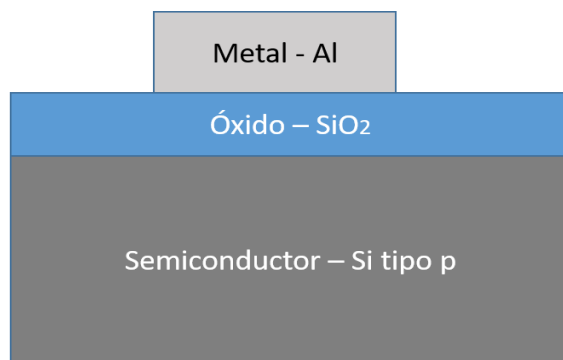


Figura 2. Estructura de un capacitor tipo MOS.

Los óxidos metálicos de alta constante dieléctrica “high-k” como óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de hafnio (HfO_2), óxido de circonio (ZrO_2), etc., han demostrado ser buenos candidatos para reemplazar al SiO_2 como óxido y así mejorar las propiedades eléctricas en diversos dispositivos. Existen distintas técnicas de depósito de películas delgadas con las que se pueden fabricar, como: Depósito de Vapores Químicos (CVD), Depósito por Láser Pulsado (PLD), Pulverización Catódica (Sputtering), Depósito de Capa Atómica (Atomic Layer Deposition, ALD), entre otros. (Gierałowska, Wachnicki, Witkowski, Godlewski, & Guziewicz, 2013; Nafarizal, 2016; Plociennik, Zawadzka, Strzelecki, Lukasiak, & Korcala, 2014; Yamada, Shimizu, Kurokawa, Ishii, & Suzuki, 2003). Particularmente la técnica de ALD ha demostrado controlar con precisión el espesor, tener uniformidad y conformalidad en sus películas; es decir, se ajusta a la geometría del sustrato, además de ser un proceso compatible con la industria microelectrónica. Todas estas características le han brindado una preferencia en la fabricación de películas ultradelgadas del orden de nanómetros para aplicaciones electrónicas (Stafford et al., 2009).

Por otro lado, recientemente ha resultado de gran interés el estudio y propuesta de un dispositivo eléctrico que almacene carga y le distribuya energía a un chip (circuito integrado), pero estando integrado monolíticamente en él, pues las baterías convencionales están separadas del chip, tienen pérdidas de energía en el contacto, cuentan con un número limitado de ciclos de vida y son susceptibles al calor. Además, baterías que están basadas en litio se dañan cuando la temperatura supera los 80 °C. Adicionalmente, las baterías convencionales son líquidas o de gel y se fabrican con materiales y técnicas no compatibles con la electrónica, por lo que resulta difícil integrarlas monolíticamente en un circuito integrado. En respuesta a esto, se ha propuesto que los capacitores pudieran ser una alternativa para realizar la tarea de almacenamiento de energía, cuyas ventajas son ciclos de vida, y tolerancia a la temperatura, superiores a las baterías convencionales (Luo, Wang, Dooner, & Clarke, 2014).

La gráfica de Ragone en la Figura 3, muestra que la densidad de potencia de un

capacitor es de algunos órdenes de magnitud superior a la de una batería, y por consecuencia, se podrían tener dispositivos de almacenamiento que se cargaran más rápido. Esto se puede aplicar a consumibles cotidianos, como por ejemplo teléfonos celulares, que tuvieran el almacenamiento de energía integrado en el chip; de esta forma su tiempo de carga sería más rápido y la posibilidad de distribuir los capacitores en todo el chip mejoraría la eficiencia en el traslado y consumo de energía. No obstante, la energía por volumen que entrega un capacitor es baja y dada la demanda energética de la mayoría de los dispositivos comerciales se requeriría recargarlo constantemente. Por otro lado, los supercapacitores resultan ser una alternativa atractiva para cumplir con la promesa de dispositivos de almacenamiento integrado al chip, ya que poseen las ventajas de un capacitor, y tienen la densidad de energía comparable con algunas baterías. (Chen, Hu, Chen, Yan, & Wu, 2014),(Anwar et al., 2015).

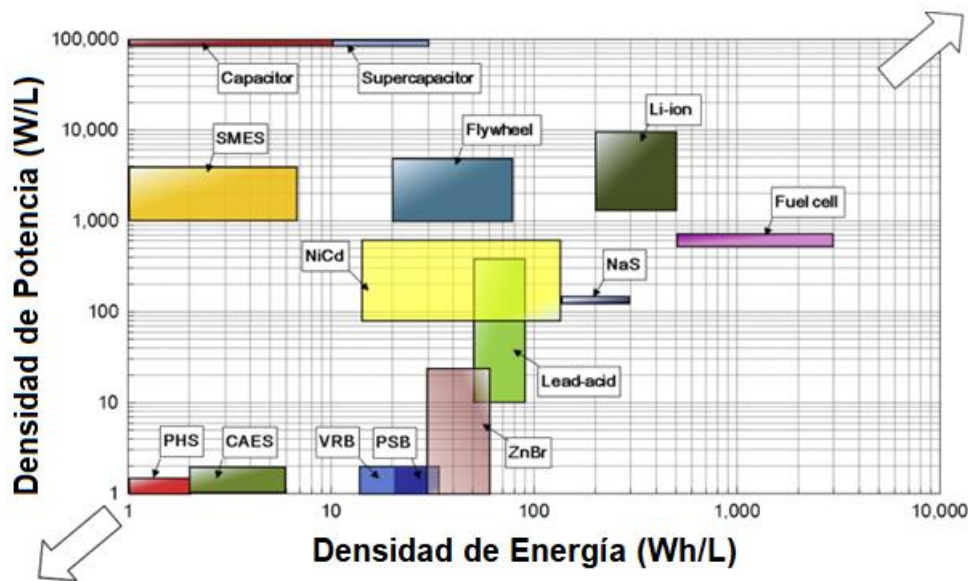


Figura 3. Gráfica de Ragone, Imagen traducida de (Luo et al., 2014).

La Figura 4 muestra los tipos de supercapacitores, de los cuales resultan de interés particularmente los pseudocapacitores que se basan en el movimiento de cargas en efectos farádicos que pueden ser electroadsorción, reacciones de reducción u oxidación y procesos intercalados. Resulta interesante el efecto Redox por sus capacidades de densidad de energía, por ejemplo, se puede ver en la gráfica de Ragone que las celdas

de combustible son las que más densidad de energía tienen; y la celda sólida de combustibles óxidos (SOFC, por sus siglas en inglés) precisamente funciona mediante un mecanismo de oxidación-reducción en un dieléctrico, típicamente YSZ (circonia estabilizada con itria). Estas celdas funcionan a altas temperaturas (mayores a 800 °C) y el material activo es grueso estando en el orden de centímetros; sin embargo, al disminuir su espesor a cientos de nanómetros se ha demostrado que pueden conducir iones de oxígeno a menores temperaturas. Películas delgadas de YSZ han sido aplicadas en la estructura de supercapacitores tipo MIM y han logrado avances en la reducción de temperatura de operación.

Sin embargo, aún no es claro el papel que juegan las variables del proceso de fabricación y las propiedades químicas de los materiales involucrados para cumplir la tarea de disminuir la temperatura de operación. El desarrollo de un dispositivo capaz de almacenar carga con una densidad de energía adecuada e integrable en un chip con los procesos de la microelectrónica pudiera ser clave para el progreso de la fabricación de circuitos más eficientes.

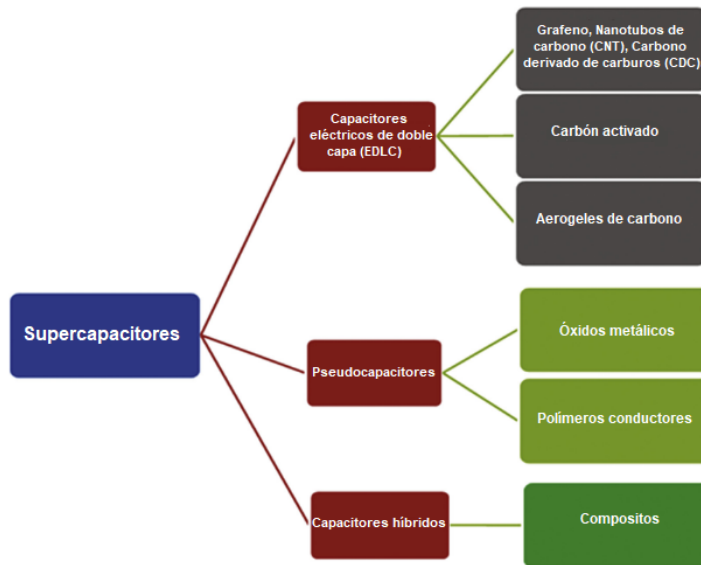


Figura 4. Tipos de supercapacitores. Tomada y modificada de (Anwar et al., 2015).

En esta tesis se trabajó con diferentes síntesis del material circonia estabilizada con itria (YSZ) por la técnica ALD para la fabricación de capacitores con estructura MIM. Se evaluó la carga almacenada de los capacitores a distintas temperaturas para

determinar qué variante conviene utilizar que promueva la pseudocapacitancia. Los procesos de fabricación utilizados en este trabajo (ALD y Evaporación Térmica) son compatibles con la industria microelectrónica; y materiales que presenten una conducción iónica pudieran aplicarse en dispositivos de almacenamientos de energía para circuitos integrados, que a su vez estén monolíticamente integrados.

Algunos trabajos previos del grupo de investigación han demostrado la pseudocapacitancia en capacitores de YSZ empleando electrodos de rutenio (Molina-Reyes et al., 2018); sin embargo, las características de los materiales involucrados (electrodo y óxido) que promueven el efecto Redox y la contribución al almacenamiento de energía de producen cada uno, no se ha determinado claramente. Por lo tanto, en este trabajo se eliminará una posible contribución iónica de los electrodos, utilizando contactos metálicos inertes como son los contactos de oro, para analizar el comportamiento de almacenamiento de energía que produce el YSZ por sí solo. Además, se comparará con el comportamiento eléctrico con capacitores de Al_2O_3 .

1.1. Hipótesis

La capacidad de almacenamiento de energía en los capacitores MIM será mejorada si se utiliza un conductor iónico como el YSZ. Por otro lado, la capacitancia en los capacitores de YSZ dependerá de la estructura y la composición química de las películas dieléctricas, así como de la temperatura de los capacitores al medirlos eléctricamente.

1.2. Objetivo General

Evaluar el almacenamiento de energía en estructuras MIM con películas delgadas de YSZ y Al_2O_3 como dieléctricos, obtenidas con la técnica de Depósito de Capa Atómica.

1.2.1. Objetivos Específicos

- Controlar el espesor y la composición química de películas de Al_2O_3 y YSZ fabricadas por ALD- H_2O -térmico y ALD- O_2 -plasma.

- Fabricar estructuras MIM utilizando Al_2O_3 y YSZ como dieléctrico.
- Caracterizar eléctricamente los capacitores de estructura MIM.

1.3. Organización de la Tesis

En el Capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos y antecedentes de los capacitores, así como los mecanismos que influyen en el aumento del almacenamiento de energía derivado de la corriente iónica de oxígeno producida por el efecto Redox. Se explican las técnicas de fabricación de Evaporación Térmica y ALD con su variante al utilizar plasma para mejorar ciertas características del proceso. Finalmente se explican los métodos de caracterización de las películas obtenidas y su utilidad para este trabajo.

En el Capítulo 3 se desarrolla la metodología necesaria para la fabricación de las películas de oro, alúmina y YSZ. Adicionalmente, se dan los parámetros con los cuales se caracterizaron las películas y la estructura MIM capacitiva.

En el Capítulo 4 se presentan y discuten los resultados de las caracterizaciones de los materiales y su comportamiento eléctrico. Particularmente las curvas de Carga-Descarga Galvanoestática presentan la tendencia en almacenamiento de carga en función de la temperatura aplicada.

Finalmente, en el Capítulo 5 se tienen las conclusiones del trabajo y las recomendaciones para continuar con mejoras y avances en el almacenamiento de carga compatible con circuitos integrados.

Capítulo 2. Antecedentes y fundamentos teóricos.

2.1. Capacitores

Los capacitores son dispositivos electrónicos que se caracterizan por almacenar energía al aplicar un campo eléctrico. Generalmente se usan en filtros de frecuencia, circuitos temporizadores, fuentes de alimentación, apoyo energético en redes, etc. Una propiedad importante es la rápida movilidad de cargas eléctricas, que permite un almacenaje rápido de cargas y una descarga o liberación de energía rápida, que se ve reflejada en una alta entrega de energía en un tiempo relativamente pequeño, o sea una alta potencia; la cual es aprovechada en dispositivos como flashes de cámaras fotográficas, arranque de motores, láseres pulsados, elevadores, etc.

En los circuitos electrónicos integrados existen dos tipos de estructuras de capacitores: MIM y MOS (metal-óxido-semiconductor por sus siglas en Inglés). La diferencia principal es que en los capacitores MOS el almacenamiento de carga depende fuertemente de la frecuencia y un voltaje “*bias*”. Esto ha sido aplicado en transistores y hoy en día los transistores tipo MOS son los más utilizados en circuitos integrados. Por otro lado, los capacitores MIM han sido utilizados en filtros, por su baja dependencia de la frecuencia, y en almacenamiento de energía. Este trabajo se centra en estructuras MIM, como se ilustran con la Figura 5, con un particular interés en su potencial aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía en chips.

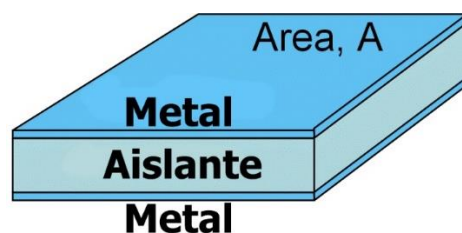


Figura 5. Estructura de capas de un capacitor MIM.

En los capacitores MIM convencionales, el almacenamiento de carga depende únicamente de la aportación electrostática; la capacitancia depende principalmente del

área A , y la constante dieléctrica del material aislante ϵ y su espesor T , como se muestra en la Ecuación 1.

$$C = \frac{\epsilon_0 * \epsilon_r * A}{T} \quad (1)$$

donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío. Resulta natural pensar que al aumentar el área del electrodo se tendrá una capacidad de almacenamiento de carga mayor. Sin embargo, los circuitos integrados están continuamente en búsqueda de miniaturizar los dispositivos, por lo que las opciones son disminuir el espesor del dieléctrico o encontrar un material con mayor constante dieléctrica. Para este último caso, resulta interesante el Al_2O_3 cuya constante dieléctrica es mayor al comúnmente utilizado; SiO_2 . En el caso de la disminución del espesor del dieléctrico, la corriente de fuga marcará la pauta en el límite permitido.

Para resolver este problema, los capacitores de doble capa, un tipo de supercapacitor, unen el electrodo positivo y negativo a través de una capa muy delgada (~ medio nanómetro) logrando llevar al límite el espesor del dieléctrico. Sin embargo, el aspecto geométrico sigue limitando la cantidad de carga almacenada. La estructura se muestra en la Figura 6.

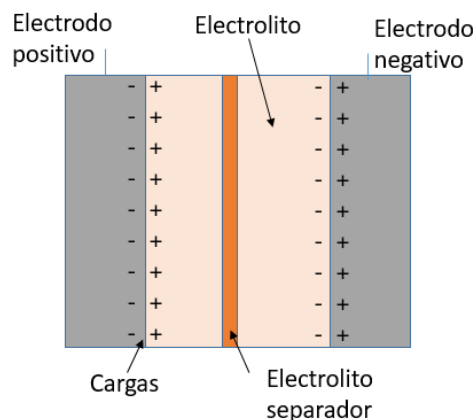


Figura 6. Supercapacitor de doble capa.

Por otro lado, existen otros tipos de supercapacitores, particularmente pseudocapacitores, basados en otros mecanismos de almacenamiento de carga que no dependen de la contribución electrostática que se definió en la Ecuación 1.

El efecto Redox (la reacción de reducción y oxidación) permite el flujo de una corriente iónica de oxígeno que se suma a la carga, de esta manera la contribución energética es superior por unidad de volumen, alcanzando densidades de energía mayores. Añadiendo a lo anterior, en la gráfica de Ragone mostrada en la Figura 3 se aprecia que las celdas de combustible tienen la mayor densidad de energía, particularmente la celda de combustible sólida de óxido (SOFC) que se basa en la obtención de reacciones oxidación-reducción, utilizando materiales activos, como puede ser el YSZ. En las SOFC, ilustrada en la Figura 7, el YSZ resulta un buen conductor iónico, pero sólo a temperaturas elevadas, ~ 800 °C, lo cual no resultaría práctico en circuitos integrados. (Wilson & Barnett, 2008).

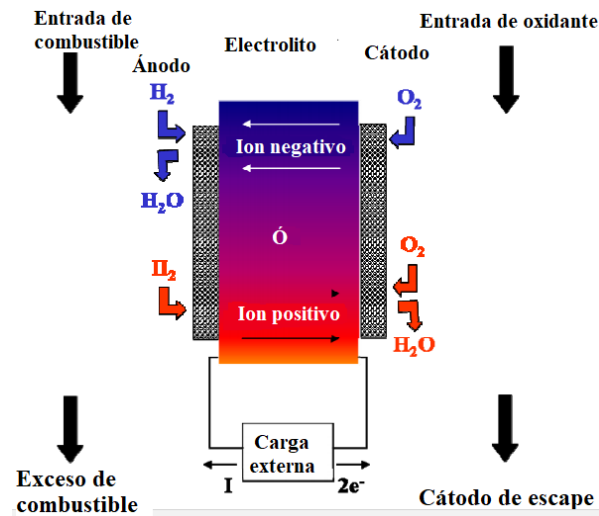


Figura 7. Esquema de una SOFC, tomada y modificada de (Wilson & Barnett, 2008).

En la literatura científica existen trabajos que proponen usar el YSZ como conductor de iones de oxígeno para utilizarse dentro de un supercapacitor en circuitos electrónicos integrados. La temperatura de operación se ha disminuido al reducir el espesor considerablemente del YSZ, cerca de la fase cubica del circonio (alcanzada al introducir $\sim 8\%$ de itria), entre otros. Además, resulta conveniente utilizar metales en la estructura MIM que favorezcan la reacción Redox, como el Ru, Ni, Cu, etc. Hendriks y colaboradores, presentaron un supercapacitor laminado de YSZ y platino que alcanzaba capacitancias en ordenes de kF a 550 °C (Hendriks, Heijman, van Zyl, ten Elshof, & Verweij, 2001). Trabajos reportados previamente han demostrado que al usar una estructura Pt/RuOx/YSZ/RuOx/Ru fabricada por Sputtering la carga almacenada

del capacitor es superior a la esperada sin corriente iónica, como se muestra en la Figura 8. (Molina-Reyes et al., 2018).

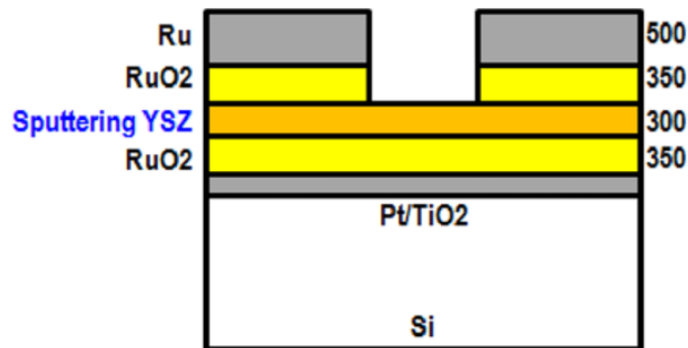


Figura 8. Capacitor Pt/RuOx/YSZ/RuOx, tomada de (Molina-Reyes et al., 2018).

Sin embargo, en trabajo previo del grupo se ha observado que empleando un electrodo de rutenio y el otro de oro no se obtiene diferencia en la carga almacenada, lo que ha dificultado la comprensión de cómo influye el electrodo al aumento del efecto Redox en la interfaz electrodo-YSZ o el YSZ por sí mismo. Este trabajo se enfocó en estudiar la importancia de las propiedades del YSZ en la aportación de carga almacenada que brinda la corriente iónica de oxígeno. Para aislar la contribución de los electrodos a la corriente iónica, se utilizaron electrodos de oro inertes a la oxidación, como se explica en la Figura 9. Una capa ultradelgada de 50 nm de YSZ será depositada por ALD térmico y PEALD (Depósito de Capa Atómica Mejorado por Plasma, por sus siglas en Inglés). Además, se alteró la composición química del YSZ durante los depósitos y se comparó el comportamiento del almacenamiento de carga entre los capacitores de YSZ contra los capacitores de Al_2O_3 (los cuales no deberían presentar pseudocapacitancia), con el fin de observar si existe o no una contribución del YSZ.

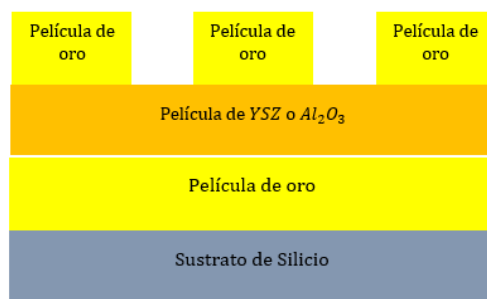


Figura 9. Capacitor MIM utilizando electrodos de oro, Al_2O_3 y YSZ.

2.2. Técnicas de Fabricación y Materiales

2.2.1 Depósito por Capa Atómica (ALD)

El ALD es una técnica de crecimiento de películas secuencial y autolimitada, donde el crecimiento es capa por capa. Fue desarrollada independientemente en la Unión Soviética (1960's) con el nombre de capas moleculares y en Finlandia (1970's) bajo el nombre de capa atómica epitaxia (Profijt, Potts, van de Sanden, & Kessels, 2011a). El ALD es una técnica de síntesis química en fase gaseosa que consiste en una secuencia cíclica de 4 pasos: el primer paso es un pulso o dosis de precursor generalmente organometálico, que se adsorbe químicamente en la superficie. Después se realiza una purga que consiste en un flujo de un gas inerte comúnmente N_2 o Ar, con el fin de retirar los subproductos de la reacción y las moléculas de precursor no absorbidas. En el tercer paso se aplica una dosis de un agente oxidante (H_2O , O_2 , O_3), que reacciona con las especies adsorbidas, formando el material deseado. Finalmente se realiza una segunda purga para eliminar los excesos producidos en la reacción de la creación de la monocapa, y todo este proceso se repite hasta obtener el espesor deseado. En la Figura 10 se muestra el ciclo ALD; típicamente cada ciclo hace crecer ~ 1 Ångstrom.



Figura 10. Esquema del ciclo ALD.

La primera patente de una aplicación la realizaron Tuomo Suntuoala y Antson en 1977 y

lograron depositar películas delgadas policristalinas de sulfato de zinc para pantallas. Sin embargo, durante los últimos 40 años, los avances en la técnica han permitido depositar películas con aplicaciones en microelectrónica y en materiales para dispositivos médicos y biológicos. La lista de materiales desarrollados incluye óxidos metálicos, metales, polímeros materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, entre otros. (Skoog, Elam, & Narayan, 2013).

El ALD permite tener un control de espesor a escala atómica, uniformidad en una gran área, alta conformalidad y crecimiento a baja temperatura. Particularmente, la microelectrónica ha aprovechado estas ventajas para la fabricación de dispositivos, por ejemplo transistores de efecto de campo de MOS (MOSFET) y capacitores (Kim, Lee, & Maeng, 2009). En este trabajo, se pretende fabricar películas de Al_2O_3 con propiedades dieléctricas que permitan su aplicación en capacitores MIM y de YSZ que demuestren a través de pruebas eléctricas su conductividad iónica superior al aplicar temperatura.

2.2.2. Depósito por Capa Atómica Asistido por Plasma (PEALD)

El PEALD es una variante de ALD que se caracteriza por la aplicación de plasma después de introducir el agente oxidante, generalmente O_2 , con la intención de producir radicales O_x que al reaccionar con las sustancias organometálicas produzcan una reacción parecida a la combustión y hagan más eficiente el depósito de la película. En la Figura 11 se observa el funcionamiento de la técnica.

Esta técnica se empezó a usar a principios de los 1990's, sin embargo, su popularidad creció en la comunidad científica a mediados de los 2000's. (Profijt, Potts, van de Sanden, & Kessels, 2011b). Las ventajas del PEALD respecto al ALD térmico (sin aplicación de plasma, utilizando solo temperatura) son una disminución en la temperatura del depósito, tiempo de purga menores, mejora en la eficiencia de la eliminación de los ligandos organometálicos (que repercute en películas, presentando menos contaminación con carbono) y a su vez mejor propiedades en las películas

depositadas, así como una reducción en los tiempos de nucleación. Por estas características es de importancia el estudio de la técnica aplicada a dispositivos electrónicos.

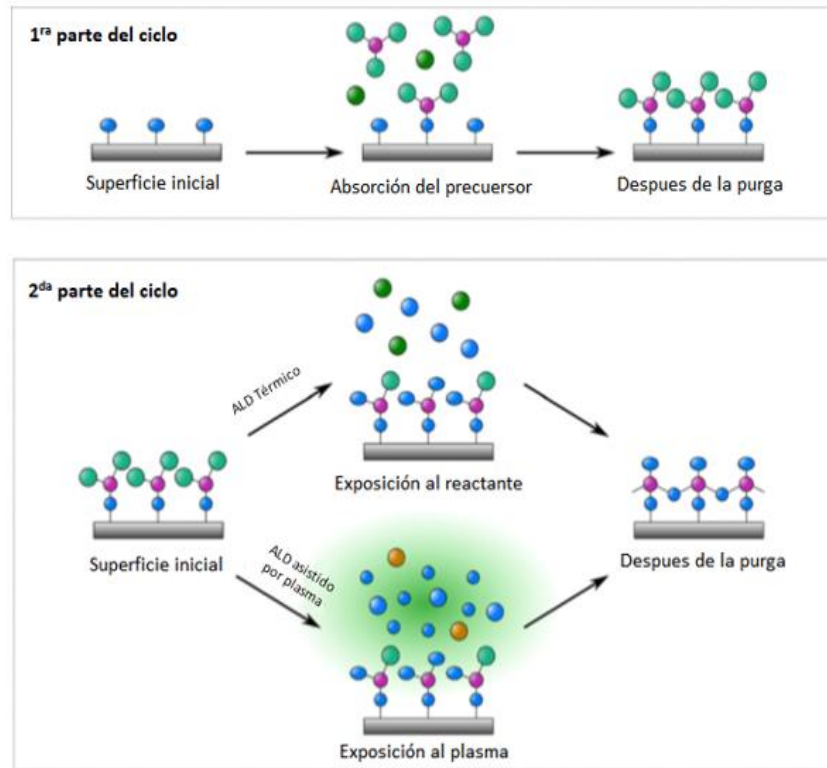


Figure 11. Comparativa entre ciclo ALD con plasma y térmico. Tomada y modificado de (Profijt et al., 2011b).

Asimismo, (Rosnagel, Sherman, & Turner, 2000) en IBM depositaron titanio (Ti) y tantalio (Ta) como barreras de difusión, cuando estos materiales no habían podido ser depositados por ALD térmico, ya que no tiene la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción.

2.2.3. Evaporación Térmica

La Evaporación Térmica es una técnica de depósito de películas en vacío que consiste en la sublimación de un material sólido al calentarlo a temperaturas elevadas (mayor a 1000 °C). Típicamente, el material se coloca en un recipiente metálico (tungsteno, tantalio, molibdeno, entre otros, dependiendo del material a evaporar) y se hace pasar

una alta corriente eléctrica mediante 2 electrodos. El aumento de corriente y de vacío ayudan a que la temperatura que se necesita proporcionar para evaporar el material no sea tan alta como el punto de ebullición, de esta manera el material pasa directamente de una fase sólida a gaseosa y al tocar una superficie con menor temperatura éste se condensa y se deposita formando una película sólida en la superficie de un sustrato, como se ve en la Figura 12. La evaporación térmica es altamente direccional y permite el uso de mascarillas para formar patrones como electrodos.

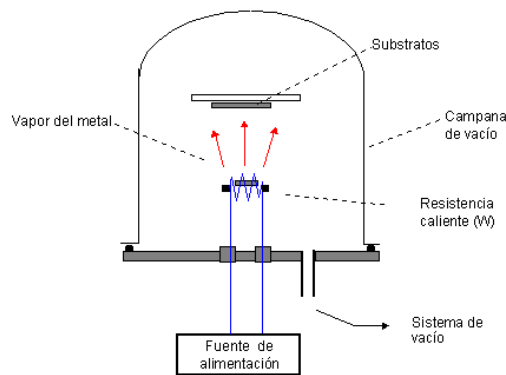


Figura 12. Esquema del sistema de evaporación térmica.

La evaporación térmica puede ser utilizada para depositar una diversidad de materiales como óxidos, nitruros, semiconductores, metales, entre otros; en este caso se utilizará para depositar los contactos metálicos de oro. El material ha sido elegido por ser resistente a la oxidación lo cual se espera minimice la contribución del contacto, o electrodo, a la corriente iónica de oxígeno.

2.2.4. Óxido de Aluminio (Al_2O_3)

El óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3) es un material dieléctrico muy utilizado en el área de los dispositivos electrónicos debido a sus excelentes propiedades dieléctricas como son bajas corrientes de fuga, resistencia al voltaje y alta constante dieléctrica ($k=8$); además por su estabilidad química y térmica. La alúmina sintetizada por ALD presenta una buena adherencia a múltiples sustratos a la vez que conserva sus excelentes propiedades dieléctricas, convirtiéndola en un material muy versátil (Groner et al., 2002). Se ha reportado que el depósito de Al_2O_3 por PEALD presenta una alta

densidad y una tasa de crecimiento mayor en sus películas, así como una mejora en las propiedades dieléctricas obteniendo corrientes de fugas bajas y un incremento en la constante dieléctrica en comparación al ALD convencional.

Los capacitores MIM de Al_2O_3 presentan una baja corriente de fuga, la cual puede disminuirse aún más al aplicar tratamientos térmicos o depositar películas en estructuras multicapa (Bharti & Tiwari, 2015). Koda et al., fabricaron un capacitor MIM de Al_2O_3 por ALD con H_2O (agua) como oxidante a $75\text{ }^\circ\text{C}$. y demostraron que al aplicar un tratamiento térmico introduciendo O_2 se logra disminuir la corriente de fuga (Koda et al., 2016).

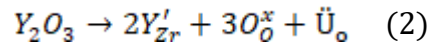
Es de resaltar que aunque la alúmina es un buen dieléctrico, carece de trabajos o estudios que indiquen que promueva la conductividad iónica de oxígeno, a pesar de aumentar la temperatura, por lo que en este trabajo los capacitores MIM de alúmina servirán como referencia de las mediciones a temperatura que se realicen para los capacitores de YSZ para observar si hay aumento o no en la capacitancia.

2.2.4. Circonia Estabilizada con Itria (YSZ)

El óxido de circonio o circonia (ZrO_2), es un material comercialmente muy utilizado en diversas áreas como odontología, medicina, electrónica y mecánica. Particularmente, para aplicaciones donde se requiere una alta conductividad iónica de oxígeno y baja conductividad eléctrica, como en las celdas de combustible sólido (SOFC, por sus siglas en Inglés), la fase cúbica simple de la circonia ser un excelente candidato. (Devi, Sharma, & Maiti, 2004)

Sin embargo, la fase cristalina del ZrO_2 , que se muestra en la Figura 13, que promueve el efecto Redox, se logra a temperaturas mayores a $350\text{ }^\circ\text{C}$ (Eichler, 2001) lo que vuelve imposible la integración monolítica al proceso microelectrónico por medio de este método de síntesis. Una alternativa que reduce la temperatura en el proceso de fabricación es dopar la circonia con óxidos polivalentes como CaO , MgO u Y_2O_3 (Heiroth et al., 2010); siendo el Y_2O_3 el dopante más popular, formando así el

compuesto de circonia estabilizada con itria (YSZ), el cual, si tiene el porcentaje de itria adecuado formará la estructura cristalina cúbica. Esta estructura se forma al agregar un catión de sustitución (Y^{3+}) que induce la generación de vacancias de oxígeno para compensar la carga. Por cada mol de itria que se incorpora en la red de la circonia, se forma una vacancia de oxígeno para cumplir la condición de neutralidad de carga. En la notación Kroger Vink se escribe



donde significa Y'_{Zr} en el sitio del Zr con la aparente carga negativa y \ddot{U}_O es la vacancia en el lugar del oxígeno con doble carga positiva. O^x_O es el oxígeno en su lugar en la red, con la carga neta cero. La existencia de vacancias en los lugares de los oxígenos da pie a la alta conductividad iónica de oxígeno del YSZ, en donde el oxígeno es transportado por saltos a través de estos sitios de vacancia (mecanismo de difusión de vacancias). (Krishnamurthy, Yoon, Srolovitz, & Car, 2005). El transporte de iones de oxígeno en el YSZ puede ser aprovechado para aumentar el almacenamiento de carga en capacitores, dando pie a una pseudocapacitancia por efecto Redox. Este supercapacitor de estado sólido pudiera ser integrado monolíticamente en circuitos electrónicos para operar como el componente de almacenamiento de energía.

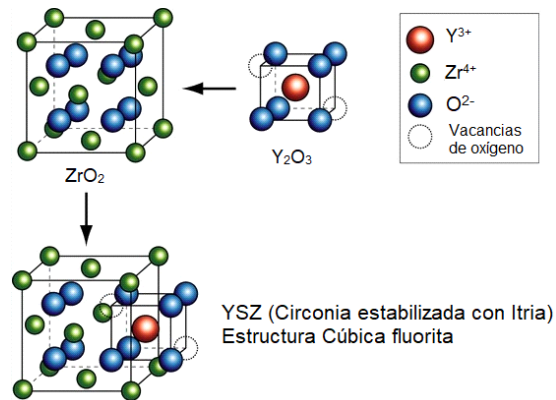


Figura 13. Fase cúbica del YSZ, tomada de (Molina-Reyes et al., 2018).

Estudios experimentales demuestran que la conductividad iónica de oxígeno en el YSZ aumenta al incrementar la concentración de Y_2O_3 , debido al incremento en los portadores de carga iónica (vacancias de oxígeno). Sin embargo, el aumento no es monolítico, decrece al llegar a un máximo de conductividad iónica para cierta concentración de dopante. El valor máximo de conductividad es obtenido

aproximadamente en 10 %mol. (Sik Son, Bae, Woo Kim, Suk Ha, & Hyung Shim, 2013). Además, la presencia de algunos defectos en la estructura del material es necesaria para obtener un transporte iónico. La cantidad de defectos depende de varios factores: estructura, temperatura, presencia de iones de impurezas, enlace químico entre los iones, etc.

Rice y Roth clasificaron a los conductores iónicos cristalinos en tres tipos:

- Tipo 1: Baja concentración de defectos ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a temperatura ambiente). Conductores iónicos pobres. Como ejemplo se tiene NaCl. El mecanismo de conducción es la migración de vacancias.
- Tipo 2: Concentración de defectos $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a temperatura ambiente. Buenos conductores iónicos a temperatura ambiente y rápidos conductores de iones a altas temperaturas. Como ejemplo se tiene YSZ. Mecanismo de conducción es la migración de vacancias.

Tipo 3. Los mejores superconductores iónicos tienen una concentración de defectos $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Como ejemplo se tiene Na- β -Alúmina. Los mecanismos de conducción aquí son intersticiales.

Los factores que influyen en la conductividad iónica son la concentración de los portadores de carga, la temperatura del cristal y la disponibilidad de sitios de vacancia disponibles. La energía de activación se refiere a la facilidad que tiene un ion para pasar a un lugar vecino. Lo que indica la energía libre que tiene que superar el ion para brincar entre sitios, por ello, si no se tiene la suficiente energía no habrá una conductividad iónica.

Otro factor que influye en la difusión del ion es la magnitud de la carga. Si es muy grande, es más probable que quede confinada en su sitio por una atracción coulombica más fuerte con sus iones vecinos (que son de carga opuesta). Adicionalmente va a tener una energía de activación más alta para brincar entre sitios, porque es más grande, por eso la mayoría de los sólidos superiónicos usan iones monovalentes, con la excepción del oxígeno que es divalente (O^{2-}). Es importante resaltar que la mayoría

de los superconductores que usan O^{2-} operan a altas temperaturas (Kumar & Yashonath, 2006), es por ello que las celdas de combustible (SOFC) manejan temperaturas superiores a 800 °C.

Para usar la conducción de iones de oxígeno en capacitores integrados en un circuito no resulta viable operar a alta temperatura, por lo que nuevos estudios se han enfocado en bajar la temperatura de operación. Para atender a esta necesidad, se deben tener en cuenta las variables que influyen y pueden ser determinantes en disminuir la temperatura de operación que son: el espesor del YSZ, su cristalinidad y su composición química, la densidad, etc.

En este trabajo, el YSZ tiene un espesor ultradelgado de 50 nm fabricado por ALD térmico y PEALD. Además, se varió la composición química del YSZ con el fin de encontrar la configuración del YSZ que permita una pseudocapacitancia mayor.

2.3. Métodos de Caracterización

2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en Inglés) es una técnica de caracterización estructural que proporciona información de los planos cristalinos (arreglo periódico de los átomos) de los materiales. La técnica consiste en irradiar rayos X a una muestra y al encontrarse con los planos cristalinos estas ondas difractan al ángulo dictado por la ley de Bagg, como se muestra en la Figura 14.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

Al tener múltiples planos iguales estos interfieren constructivamente sumando su intensidad; de esta manera se forman los picos de intensidad característicos de los planos cristalinos. Por otro lado, cuando la estructura atómica del material cuenta con una variedad de planos las señales difractadas interfieren destructivamente, eliminando los picos de la señal, es por eso que los materiales amorfos no exhiben picos.

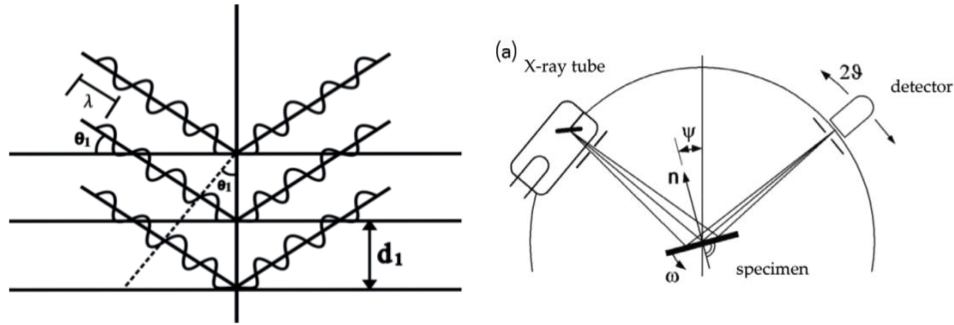


Figura 14. Difracción de rayos X y Ley de Bragg.

No obstante cabe destacar que el XRD presenta dificultades al analizar muestras ultradelgadas (menores a 200 nm), por lo que para este trabajo se ha utilizado una variante al XRD en la que el ángulo de incidente es rasante (menor a 10°), y de esta manera se pueden analizar películas de hasta 10 nm de espesor, favoreciendo el estudio de las muestras.

2.3.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos (XPS)

La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos es una técnica de caracterización superficial (5-10 nm) que determina la composición química de los materiales. La técnica consiste en la incidencia de rayos X sobre una muestra, los cuales provocan perturbaciones dentro del material, otorgando a los electrones de los átomos superficiales la energía necesaria para brincar de orbital, abandonar la muestra y ser captados por un detector. Dichos electrones al ser captados poseen una energía característica según haya sido su átomo de origen, por ello al medirlos es posible saber la composición química de la muestra analizada. La Figura 15 muestra la configuración que se utiliza al momento de la medición.

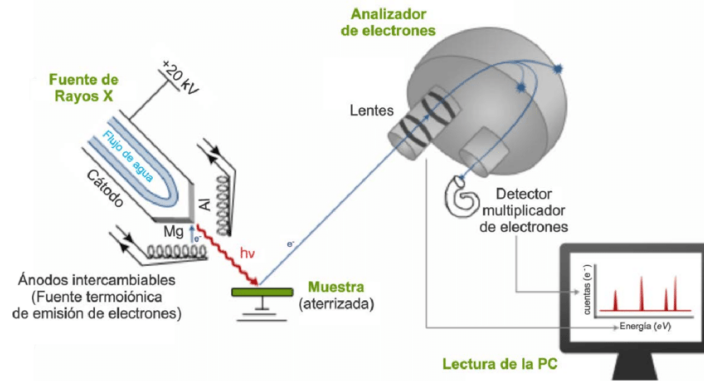


Figura 15. Esquema de funcionamiento del XPS.

También es posible realizar un análisis cuantitativo de la muestra ya que los gráficos obtenidos son proporcionales a la cantidad de electrones captados. Debido a lo anterior si se tiene un pico característico más alto de un elemento se infiere que se encuentra una mayor cantidad de ese elemento dentro del material.

2.3.3 Reflectometría Espectroscópica Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La reflectometría espectroscópica es una técnica de caracterización de materiales ampliamente utilizada para determinar la respuesta óptica. Esta técnica consiste en irradiar las muestras con luz blanca (típicamente de lámparas deuterio-halógeno) con cierto ángulo de incidencia, y después medir la reflectancia. Los valores espectrales (UV-Vis) de la reflectancia pueden ser utilizados para calcular el espesor si se tiene el índice de refracción de la película analizada.

2.3.4. Curvas Capacitancia-Voltaje (C-V)

Las mediciones de Capacitancia-Voltaje son pruebas utilizadas ampliamente para materiales y dispositivos semiconductores. Consisten en aplicar una señal de corriente alterna de voltaje con baja amplitud cuyo voltaje *bias* varíe mientras se mide la capacitancia en el dispositivo, como se muestra a continuación en la Figura 16.

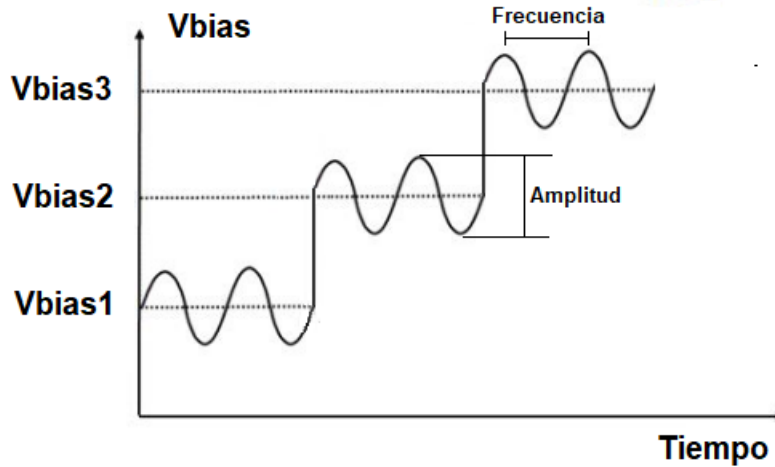


Figura 16. Señal de entrada en la prueba C-V.

Generalmente se utiliza para observar el comportamiento del capacitor a distintos voltajes y frecuencias. En las estructuras MIM se espera un comportamiento casi lineal de la capacitancia, con pequeños cambios en sus valores al variar la frecuencia y el voltaje *bias*, como se observa en la Figura 17.

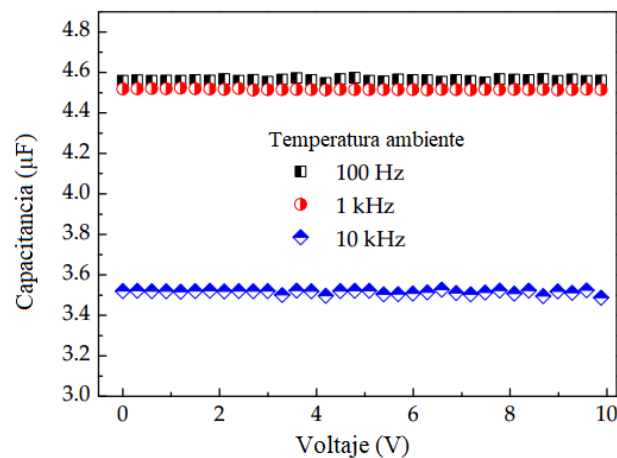


Figura 17. Curva característica de capacitores MIM.

2.3.5 Curvas Corriente-Voltaje (I-V)

Las curvas Corriente-Voltaje miden el cambio de la corriente al aplicar un barrido lineal de voltaje en la muestra. Esta medición puede ser usada para obtener la resistencia y el comportamiento del material dieléctrico, ya que si se aplica suficiente voltaje el dieléctrico se romperá, obteniendo así el voltaje de ruptura. Otro parámetro que brinda

este análisis es la corriente de fuga que existe a distintos voltajes, ya que los materiales no son perfectos y por ello transmiten corriente a través de ellos; ésta corriente aumenta al estar acercándose al voltaje de ruptura del material.

2.3.6 Carga-Descarga Corriente Constante

El análisis Carga-Descarga Corriente Constante o Carga-Descarga Galvanostática es una prueba ampliamente utilizada para la evaluación de capacitores electroquímicos, supercapacitores y baterías. Para su comprensión la prueba se puede dividir en 2 partes: la carga y la descarga. En la carga, se introduce una corriente constante en el dispositivo y se mide la diferencia de potencial (voltaje) entre los electrodos. En la descarga se mide el voltaje entre los electrodos mientras se extrae una corriente constante del dispositivo. En la Figura 18 se muestra la carga-descarga para un capacitor comercial de 4.7 nF, donde se observa que la carga y la descarga se mantuvieron a una corriente constante de 1 nA, mientras se cargaba hasta 2 V. Desde la gráfica se puede calcular la capacitancia si se obtiene el área bajo la curva de la carga (o descarga), si se multiplica por la corriente se obtiene la energía almacenada (o descargada), y despejando de la Ecuación 4 se obtiene la capacitancia.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (4)$$

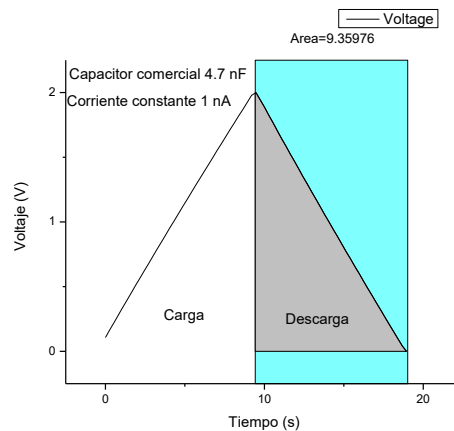


Figura 18. Carga-descarga de un capacitor comercial.

Por otro lado, para este trabajo es muy importante hacer notar que el comportamiento lineal de las curvas en esta prueba es indicativo que la carga almacenada obedece

únicamente contribuciones electrostáticas, ya que cuando existen efectos pseudocapacitivos (Redox), la forma de la curva se comporta de manera no lineal, como se muestra en la Figura 19.

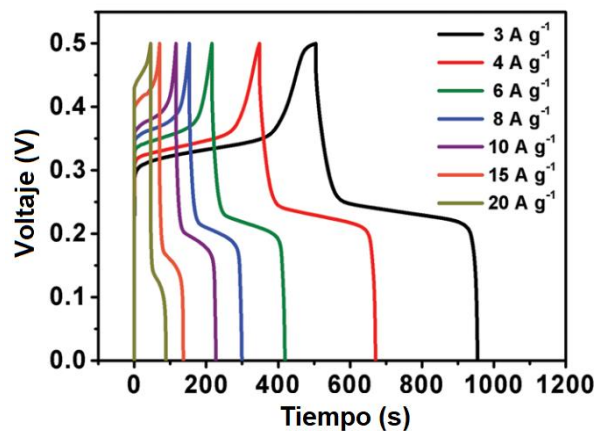


Figure 19. Curvas carga-descarga galvanostática de un electrodo híbrido LDH Ni-Co a diferentes densidades de corriente. Tomada y modificada (Chen et al., 2014).

Capítulo 3. Metodología

En este proyecto de tesis se presenta la fabricación de seis capacitores tipo MIM. Se varió el material dieléctrico (alúmina o YSZ) y el método de síntesis, ALD y PEALD, así como, diferentes reactantes (H_2O y O_2). Además, se presenta la caracterización fisicoquímica, utilizando la técnica de XPS para determinar la composición química de los dieléctricos, XRD (para el YSZ) para observar la fase cristalina del material y espectroscopía UV-Vis para determinar el espesor de los materiales sintetizados. También se presenta la caracterización eléctrica de los capacitores que consiste en la obtención de las curvas I-V, curvas C-V a diferentes frecuencias, así como, la prueba Carga-Descarga Galvanostática o Corriente Constante, a distintas temperaturas (25-150 °C), para determinar el almacenamiento en la carga de los capacitores.

3.1. Fabricación de Capacitores MIM

La estructura de los capacitores MIM consta de 3 capas: un metal, un dieléctrico y otro metal. En este trabajo el metal en la primera y última capa es oro, el cual fue elegido por su buena conducción eléctrica y baja oxidación. Esta última característica es importante pues se busca estudiar la conductividad iónica de oxígeno de los materiales dieléctricos, y un metal que no se oxida no contribuirá al efecto Redox. En la Figura 20 se muestra un esquema de las estructuras fabricadas. Primeramente, el oro evaporado térmicamente en el equipo JEOL JEE-400, (a una corriente de 15 A por 5 min), fue depositado en un sustrato pulido de silicio, lo cual sirvió para formar la capa inferior del contacto, el electrodo negativo de estos capacitores.

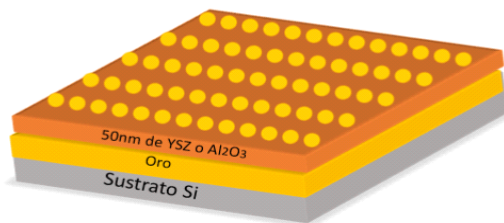


Figura 20.- Esquema estructural de los capacitores.

Después, para la síntesis de los materiales dieléctricos, que fueron Al_2O_3 o YSZ, se

empleó la técnica de ALD en modalidad térmica y asistida por plasma (PEALD), usando como agentes oxidantes O_2 o H_2O . En todos los casos el reactor mantuvo una temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante el depósito y el número de ciclos de ALD se ajustó en cada caso para obtener un espesor de 50 nm . Para las síntesis de los dieléctricos en la modalidad térmica se empleó un equipo Beneq TFS-200, utilizando como precursores Trimetilaluminio (TMA), Tetrakis (etil-metil amido) circonio (IV) ($Zr(NMe_2)_4$) y tris(metil-ciclopentadietil) itrio(III) ($Y(MeCp)_3$), correspondientes a los óxidos de aluminio, circonio e itrio respectivamente. Se utilizó agua desionizada como agente oxidante, así como Nitrógeno (N_2) como gas de arrastre. Para depositar Al_2O_3 se sigue una secuencia cíclica que consiste en una dosis 50 ms de TMA, 750 ms de purga, 100 ms de H_2O y una purga de 750 ms . Para obtener 50 nm se realizaron 445 ciclos con agua y 430 con plasma, debido a que cada una tiene una tasa de crecimiento diferente de 1.12 y 1.15 \AA/ciclo respectivamente. Las tasas de crecimiento utilizadas fueron determinadas a partir de una calibración previa del material en el sistema, no incluidas en este trabajo.

Para el crecimiento independiente del ZrO_2 y Y_2O_3 , se usó un pulso de 100 ms y 250 ms respectivamente (determinado por la calibración realizada previamente); después una purga de 2 s , seguida de un pulso 100 ms de H_2O , y nuevamente una purga de 2 s .

En el caso de las películas sintetizadas en la modalidad PEALD (se empleó el mismo equipo) se utilizó oxígeno con 99.99% de pureza como agente reductor y argón con 99.99% de pureza como gas de arrastre. La generación de plasma se realizó a una potencia de 100 W . Cada ciclo independiente de óxido de circonio y el óxido de itrio se llevó a cabo con un pulso de 250 ms de precursor, 2 s de purga, 100 ms de O_2 , seguida de la aplicación de 3 s de plasma y por último una purga de 2 s .

El material YSZ está formado a partir de la combinación de ZrO_2 y Y_2O_3 ; en este caso se varió el porcentaje de espesor y porcentaje químico de Y_2O_3 respecto al ZrO_2 , con 12.2% y 22.2% de espesor, 5.6% y 11.9% de porcentaje químico (siendo este último la proporción química con más conductividad iónica reportada (Sik Son et al., 2013)). Debido a que cada material tiene una tasa de crecimiento distinto, se utiliza una

proporción de ciclos específica con intención de controlar la concentración de Y_2O_3 , como se observa en Tabla 2.

Finalmente, se depositaron los electrodos superiores evaporando oro a través de una mascarilla con un patrón circular (con 0.76 mm de diámetro en cada orificio), con el propósito de generar varios contactos a lo largo de toda la superficie.

Se fabricaron seis capacitores tipo MIM; dos de ellos utilizando Al_2O_3 como dieléctrico, como se puede ver en la Tabla 1, y cuatro de YSZ como dieléctrico, en la Tabla 2. En el caso del YSZ además de fabricar por ambas técnicas de ALD térmico y PEALD, se varió el porcentaje química de óxido de itrio, con el fin de buscar la proporción que brindara un mayor almacenamiento de carga. La proporción fue calculada con la intención de unificar el espesor entre las capas en las distintas películas de YSZ, a través los ciclos en el depósito.

Tabla 1. Ciclos ALD para la obtención de 50 nm de Al_2O_3 a 200 °C.

Muestras Al_2O_3	Número de ciclos
Al_2O_3 H₂O	445
Al_2O_3 PEALD	430

Tabla 2. Razón de ciclos ZrO_2/Y_2O_3 y superciclos para la obtención de 50nm de YSZ a 200 °C. Porcentaje de espesor y químico de Y_2O_3 , y porcentaje atómico de Y.

Muestras YSZ	Proporción de ciclos (ZrO_2/Y_2O_3)	Número de superciclos YSZ	Porcentaje de espesor de Y_2O_3 (%)	Porcentaje químico de Y_2O_3 (%)	Porcentaje atómico at% Y
YSZ-H₂O 7:1	7:1	50	12.2	6	21.4
YSZ-H₂O 7:2	7:2	55	22.2	12	11.3
PE-ALD YSZ 9:2	9:2	60	12.2	6	21.4
PE-ALD YSZ 4:2	4:2	118	22.2	12	11.3

3.2. Caracterización Fisicoquímica de Materiales

Las propiedades eléctricas de los capacitores de YSZ dependen fuertemente de sus características químicas y estructurales. Con el objetivo de realizar un análisis más profundo se caracterizó su composición química (relación entre ZrO_2 y Y_2O_3), su estructura cristalina y el espesor de la película.

El análisis químico del YSZ a partir de Espectroscopia de Fotoelectrónica de Rayos X se realizó en un equipo SPECS con un analizador PHOIBOS 150 Wal, equipado con una fuente monocromática de aluminio de 1486 eV. Para la medición se utilizó una presión base de 1×10^{-9} Torr y un tamaño de paso de 1eV.

Por otro lado, la cristalinidad de las muestras de YSZ fueron medidas por Difracción de Rayos X en la modalidad de haz rasante con el difractómetro de la marca Panalitycal X'pert Pro MRD. Se midió desde 20 a 80 grados en 2θ , con un tamaño de paso de 0.02 y tiempo 0.5s, con 1ω .

Finalmente, el espesor de las películas de Al_2O_3 y YSZ se calculó a partir de la Reflectometría Espectroscópica UV-Vis utilizando un equipo marca Avantes. La fuente de luz es modelo AvaLight-DH-S-Ball conformada por lámparas de deuterio y halógeno que cubren el espectro desde el ultravioleta hasta el visible, y un fotodetector AvaSpec-20. Los índices de refracción utilizados en el modelo reflectométrico para calcular el espesor, fueron obtenidos de la base de datos del software de Avantes.

3.3. Mediciones eléctricas

El espesor de las películas (menor a 100 nm) de la estructura MIM complica la caracterización eléctrica con puntas de prueba convencionales (por ejemplo, puntas de un multímetro) debido a daño mecánico que puede existir con capacitores tan delgadas. Para la caracterización de las muestras fabricadas en este trabajo se utilizaron puntas de prueba de tungsteno recubiertas de Oro (10 micrómetros). Su microposicionamiento, es decir el movimiento de las puntas en micrómetros, se da con

manipuladores SEMIPROBE MA-8000, con resolución de 10 micras en 3 grados de libertad, que permiten colocar delicadamente las puntas de prueba sobre los electrodos. Además, para auxiliar al correcto posicionamiento de las puntas de prueba, se utiliza un microscopio óptico (con objetivo 3-10X) que permite precisión en el movimiento de los manipuladores; en la Figura 21 se observa la configuración del sistema de mediciones.

En general, se conecta el electrodo negativo al contacto inferior y el positivo al contacto superior como se observa en la Figura 22. Sin embargo, esta configuración no es de carácter obligatorio, pues al ser un capacitor MIM cualquier electrodo puede ser positivo o negativo.

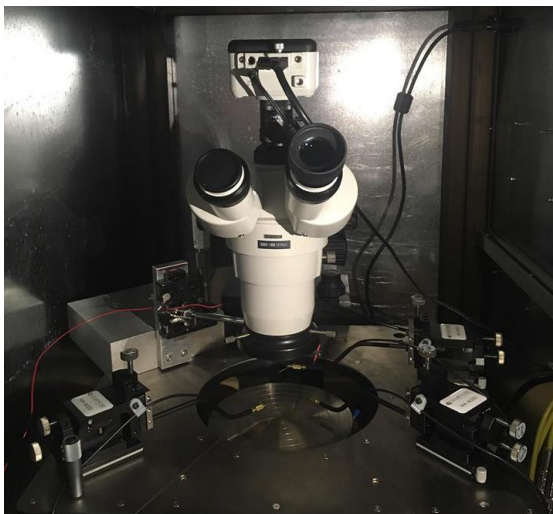


Figura 21. Configuración del sistema de medición.

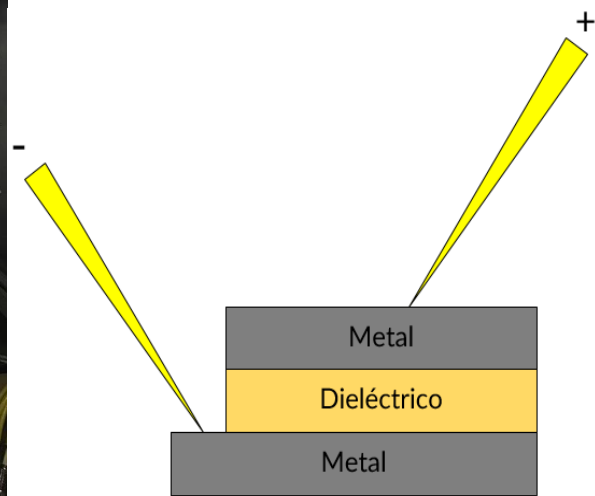


Figura 12. Conexión de electrodos en los capacitores.

Para la obtención de las curvas C-V se empleó el equipo Agilent E4980A Precision LCR Meter, con un barrido de voltajes de -2 a 2 V con un tamaño de paso de 0.1 V, a diferentes frecuencias: 100Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz y 1 MHz.

Para los estudios corriente-voltaje (Curvas I-V) y Carga-Descarga Corriente Constante se utilizó el equipo Keithley 2450 Sourcemeter, el cual funciona como multímetro y fuente de poder paralelamente; por ello es posible suministra voltaje y simultáneamente medir corriente. Para el análisis de las curvas I-V se midió la corriente al aplicar un

barrido de voltaje de 0 a 30 V con un tamaño de paso de 0.1 V. Para el análisis de Carga-Descarga Corriente Constante las mediciones se realizaron a 25, 50, 100 y 150 °C, cargando el capacitor a 1 V y descargando con un corriente constante de 1 nA. Utilizando la herramienta del programa OriginPro se determinó el área bajo la curva de las gráficas de descarga. El área obtenida se multiplicó por la corriente utilizada al realizar la medición (1nA), para calcular la energía almacenada. Utilizando la Ecuación 4 se despeja la capacitancia y se sustituyen los parámetros para determinar la capacitancia.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1. Espesores

Los espesores medidos por Reflectometría Espectroscópica UV-Vis de las películas de Al_2O_3 y YSZ se presentan en la Tabla 3. Las películas YSZ- H_2O (obtenidas por ALD térmico) muestran un espesor ligeramente menor a los 50 nm esperados. En contraste, en las películas sintetizadas por PEALD se tiene un espesor un poco mayor al esperado. Esto puede ser un indicativo de que la tasa de crecimiento para los primeros ciclos de Y_2O_3 es sensible al material precedente (ZrO_2 en este caso) y al medio de reacción. En general, en la modalidad de ALD térmico la tasa de crecimiento es menor en comparación con PEALD. Estas diferencias con respecto a las tasas de crecimiento pueden encontrar su explicación en los mecanismos de nucleación, los cuales quedan fuera del alcance del presente trabajo.

Tabla 3. Espesores de las películas dieléctricas medidas por UV-Vis.

Muestras	Espesores UV-Vis
Al_2O_3 H_2O	51
Al_2O_3 PEALD	50
YSZ-H_2O 7:1	47
YSZ-H_2O 7:2	48
PE-ALD YSZ 9:2	53
PE-ALD YSZ 4:2	55

4.2. Composición química

4.2.1. Análisis XPS

En la Figura 23 se muestran los espectros XPS de las películas de YSZ. Se observan los picos característicos del carbono, itrio, zirconio y oxígeno, siendo los últimos dos con los elementos con mayor predominancia por la intensidad de sus picos.

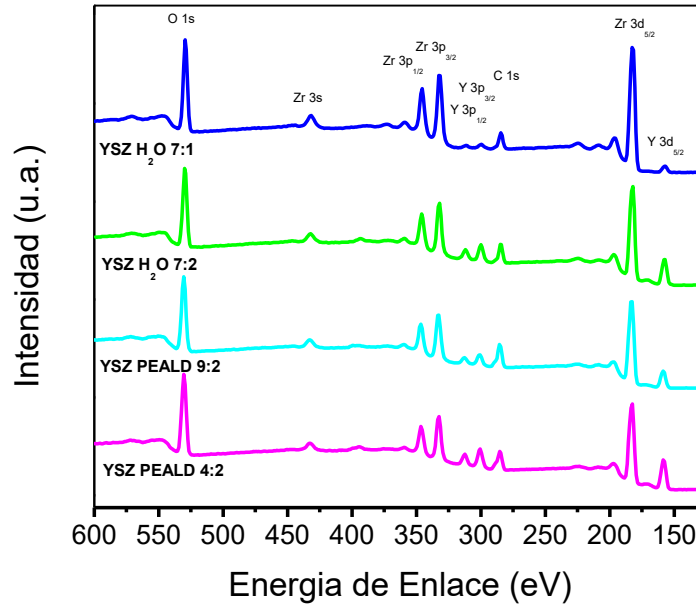


Figura 23. Análisis XPS de las diferentes películas de YSZ sintetizadas.

En la Tabla 4 se presentan los porcentajes de Y respecto a Zr obtenidos al calcular el área bajo la curva de los picos representativos, divididos entre su factor de sensibilidad. El porcentaje atómico esperado de Y (at% Y) para las muestras YSZ-H₂O 7:1 y YSZ-PEALD 9:2 es de 11.3 %, pero se obtuvo un 6 % y un 19 % respectivamente. Asimismo, las películas con mayor cantidad de itrio son las de YSZ H₂O con 24% y YSZ PEALD con 30%, cuando se esperaba un 21.4 % para ambos casos, siendo la muestra sintetizada con agua la más aproximada al porcentaje calculado. Evidente las concentraciones obtenidas por esta técnica no concuerdan con los valores esperados, lo cual, a primera instancia pudiera pensarse que fuera debido a que las películas no se sintetizaron de manera correcta, reduciendo entonces el porcentaje químico del material en cuestión. No obstante, si este fuera el caso, el espesor total de las películas tuviera una diferencia considerablemente significativa con el grosor total esperado. Cabe recordar entonces que la intensidad de la señal XPS decae exponencialmente con la profundidad de análisis, debido a que se tiene una estructura por capas, en donde si sólo se usan las capas superiores como referencia, no se obtiene información verdaderamente representativa de todo el material. De todo lo anterior, lo que resalta es que se obtuvieron muestras con mayor y menor concentración de itrio, tal como se había planteado.

Tabla 4. Porcentaje de Y respecto a Zr evaluado por XPS.

Muestras	at% Y esperado	at% Y por XPS
YSZ-H ₂ O 7:1	11.3	6
YSZ-H ₂ O 7:2	21.4	24
PE-ALD YSZ 9:2	11.3	19
PE-ALD YSZ 4:2	21.4	30

4.2.2. Análisis XRD

Los cristalogramas presentados en la Figura 24 presentan los picos característicos del ZrO₂ en una fase cristalina cúbica simple, ajustándose al patrón de difracción presentados en la ficha cristalográfica PDF con número 00-003-0640; sin embargo, no se observan picos representativos del Y₂O₃, por lo que se puede inferir que el material sintetizado es circonia estabilizada con itria. Se observa una mayor intensidad en el plano (200), acorde a lo que reporta la bibliografía para YSZ sintetizado por ALD (Keun, Young, Woo, Bae, & Hyung, 2015). Los espectros presentan un pequeño corrimiento a la derecha que se puede atribuir al dopaje creado con el Y, ya que este elemento tiene un radio atómico mayor que el Zr, provocando un pequeño cambio en la distancia interplanar.

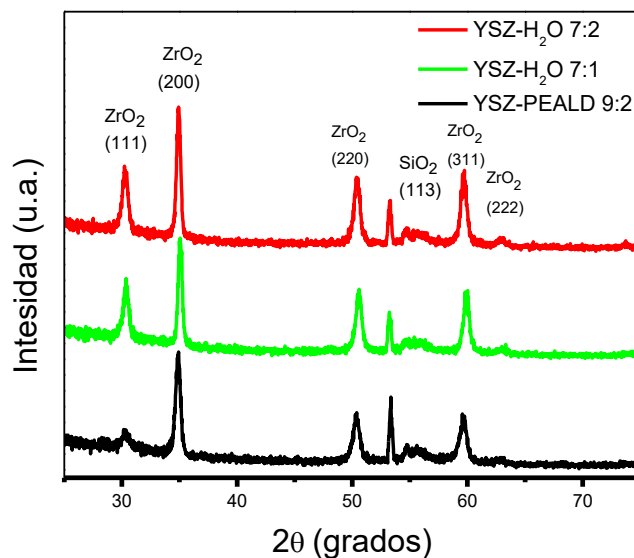


Figura 24. Espectros de XRD de las muestras YSZ-PEALD 9:2, YSZ-H₂O 7:1, YSZ-H₂O 7:2.

4.3. Mediciones eléctricas

4.3.1. Curvas Corriente-Voltaje (I-V)

En la Figura 25 se muestra la compilación de las curvas I-V de los capacitores. Se observa que, en general, los capacitores de YSZ presentan un voltaje de rompimiento dieléctrico menor que en los capacitores de Al_2O_3 siendo esto lo esperado, debido a lo reportado en la literatura científica que afirma que la alúmina tiene una resistencia mayor al voltaje.

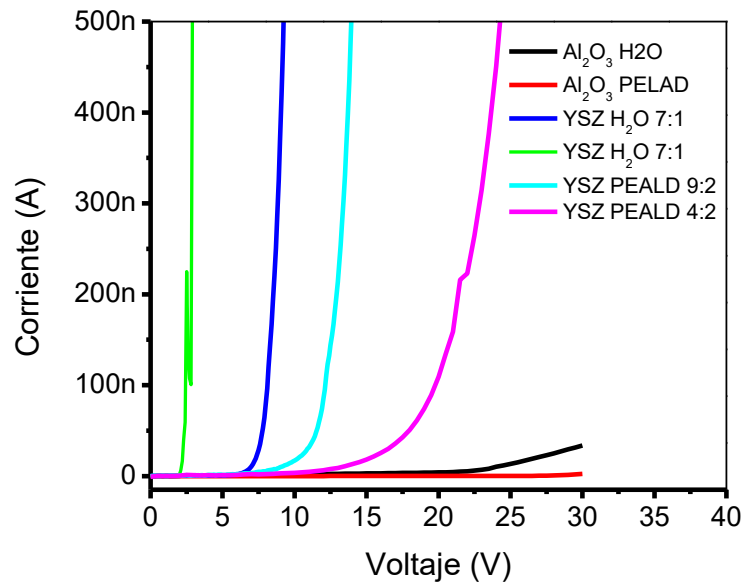


Figura 25. Curvas I-V de capacitores MIM de YSZ y Al_2O_3 .

En la Tabla 5 se tiene la recopilación de información de las curvas I-V. A voltajes bajos todos los capacitores permiten un flujo de corrientes de fracciones de nA.

Las gráficas que se muestran en la Figura 26 son las curvas I-V de los capacitores de alúmina sintetizada con H_2O y por PEALD, las cuales fueron medidas hasta 30 V, que es el voltaje límite del equipo utilizado. Es importante destacar, que a pesar de estar aplicándose 30 V todavía no se llegó a la ruptura dieléctrica en los capacitores de Al_2O_3 ; sin embargo, es posible inferir que la muestra donde se utilizó agua en su síntesis por ALD térmico, tendrá una ruptura a valores más bajos que la muestra sintetizada por PEALD, debido a que a 30 V en la primera (ALD térmico) se tiene una

corriente de fuga más grande, es decir existe una mayor cantidad de corriente atravesando el dieléctrico. En el inciso a) se presenta un diagrama de barras comparativo de las corrientes de fuga a 1, 1.5 y 2 V; las barras de color rojo representan una corriente mucho menor que las de color negro, es decir que al sintetizar el óxido de aluminio por PEALD se obtienen mejores propiedades dieléctricas, que puede atribuirse a que a la reacción de síntesis es más energética propiciando menos defectos físicos y contaminaciones en las películas.

Tabla 5.- Corriente de fuga a 1, 1.5V, 2V y voltaje de ruptura dieléctrica.

Muestras	Corriente de fuga a 1 V, (nA)	Corriente de fuga a 1.5 V, (nA)	Corriente de fuga a 2 V, (nA)	Voltaje de ruptura (V)
Al ₂ O ₃ H ₂ O	0.1	0.23	0.33	+30
Al ₂ O ₃ PEALD	0.01	0.012	0.15	+30
YSZ-H ₂ O 7:1 (6%)	0.18	0.25	0.31	8.5
YSZ-H ₂ O 7:2 (12%)	0.32	0.38	0.46	4
PE-ALD YSZ 9:2 (6%)	0.2	0.28	0.36	15
PE-ALD YSZ 4:2 (12%)	0.15	0.23	0.33	26

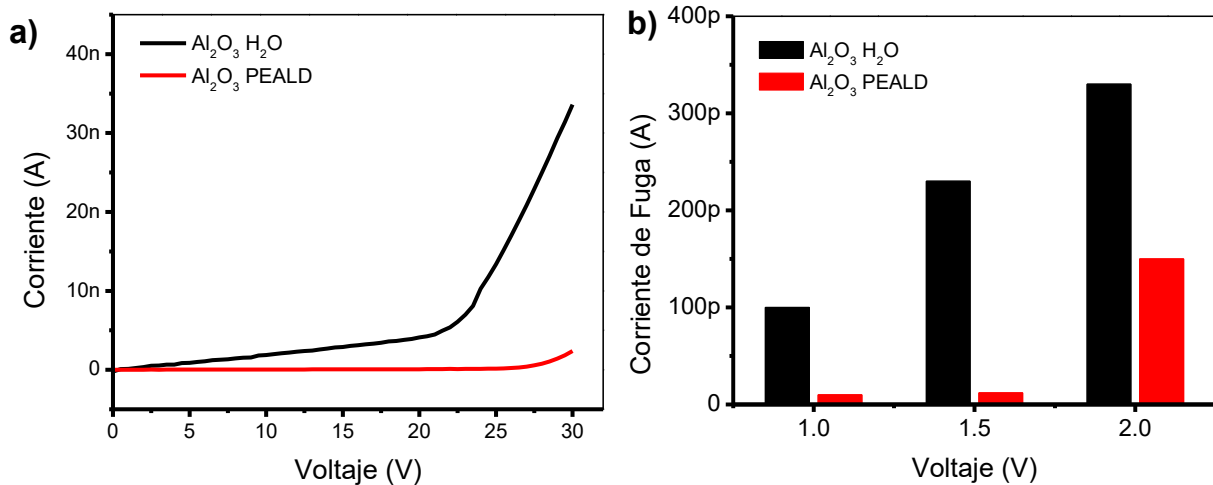


Figura 26. a) Curvas I-V de capacitores de alúmina. b) Corriente de fuga a 1, 1.5 y, 2 V, de los capacitores de Al₂O₃.

En las muestras de YSZ se observa que las sintetizadas por ALD térmico presentan un rompimiento dieléctrico a un menor voltaje en comparación a los sintetizados por PEALD, al igual que el comportamiento presentado en los capacitores de Al_2O_3 . El capacitor YSZ-PEALD 4:2 (en color magenta), un mayor porcentaje de itrio presenta el voltaje de ruptura más grande entre las muestras de YSZ, con un valor de 26 V; además, exhibe menor corriente de fuga, siendo el capacitor de YSZ con mejores propiedades dieléctricas. Esto puede darse debido a que las películas sintetizadas por PEALD se caracterizan por tener menos impurezas. En contraste, la muestra con mayor proporción de Y (en color verde) sintetizada con agua sólo resistió 4 V antes de romperse dieléctricamente y presentó la mayor corriente de fuga. Esto puede atribuirse a que en el análisis de XRD se presentó aparentemente una mayor cristalinidad. Es de recordar, que la cristalinidad produce fronteras de grano que proveen rutas para la conducción eléctrica, lo cual ofrece poca resistencia a la conducción eléctrica al aumentar el voltaje.

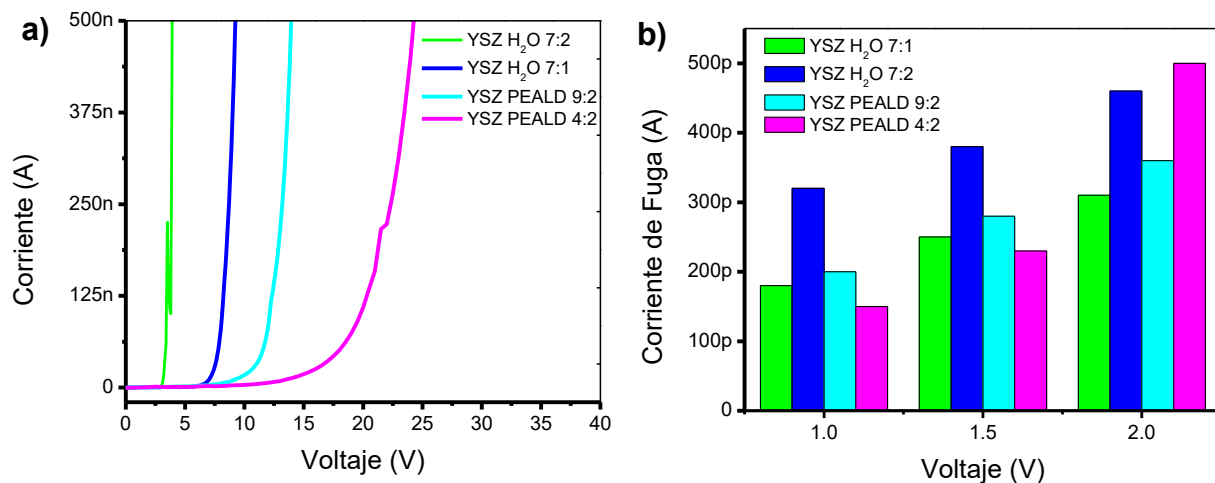


Figura 27. a) Curvas I-V de capacitores de YSZ. b) corriente de fuga a 1, 1.5 y 2 V, de los capacitores de YSZ.

4.3.2 Curvas Capacitancia-Voltaje (C-V)

En la Figura 28 se muestra la curva C-V de una muestra de YSZ a distintas frecuencias. En esta curva se puede observar un aumento en la capacitancia cuando se disminuye la frecuencia, que es el comportamiento típico de un capacitor. También

se tiene un comportamiento lineal en la capacitancia al momento de variar el voltaje, afirmando nuevamente que se tiene un capacitor con estructura MIM.

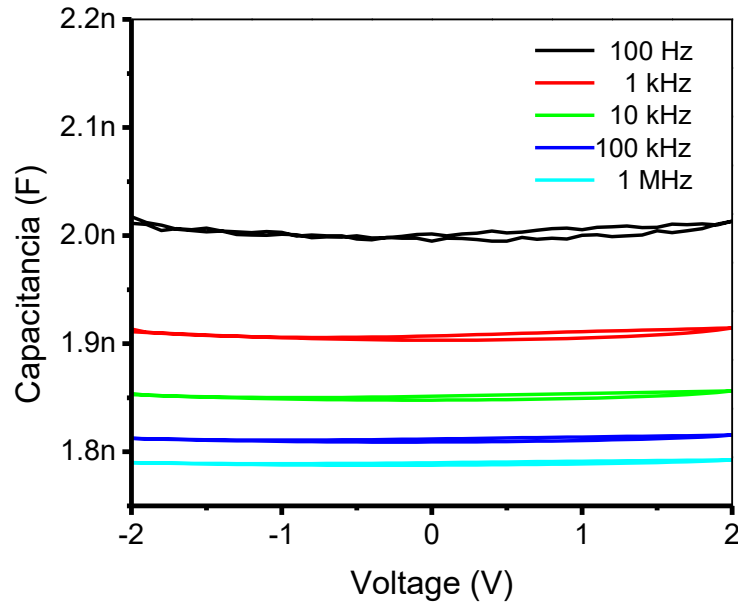


Figure 28. Curvas C-V de -2 V a 2 V de los capacitores de YSZ-H₂O.

En la Figura 29 se presenta las curvas C-V de una muestra de alúmina, en la curva a 100 Hz de frecuencia se observa un comportamiento diferente a simple vista, pero sí se observa en la escala utilizada, la capacitancia varía en un rango de 5 pF, que es un valor muy pequeño, por lo que a este comportamiento se le puede atribuir ruido en la medición. La diferencia en capacitancias entre la menor (100 Hz) y la mayor frecuencia (1 MHz), que contiene la menor y la mayor capacitancia respectivamente, es relativamente baja, ya que sólo presenta una variación en decenas de pF para el capacitor de Al₂O₃ y en centenas en el capacitor de YSZ, siendo el capacitor de Al₂O₃ más consistente a distintas frecuencias.

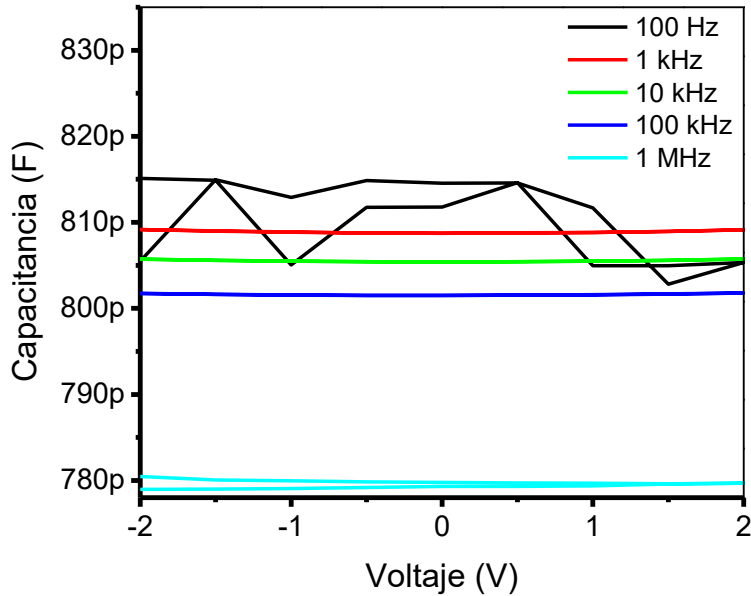


Figure 29. Curvas C-V de -2 V a 2 V de los capacitores de $Al_2O_3-H_2O$.

4.3.3 - Carga-Descarga a Corriente Constante

Las curvas de Carga-Descarga a Corriente Constante representan el voltaje al cargar y descargar un capacitor con una corriente constante, indicando el consumo de energía en los dispositivos. Por otro lado, se sabe que el YSZ ofrece una mayor conductividad iónica y tiene mayor almacenamiento de carga a temperaturas elevadas (Keun et al., 2015); por lo que esta medición se realizó a 25, 50, 100 y 150 °C, con el fin de observar un posible incremento en la energía almacenada en los capacitores de YSZ. Como comparativa, el mismo análisis se aplicó a los capacitores MIM de Al_2O_3 los cuales no presentaron un aumento en el almacenamiento de carga a estas temperaturas.

En general el valor inicial de la descarga es el voltaje al cual el capacitor fue cargado, en este caso 1V, y este irá decayendo conforme pasa el tiempo. Las curvas presentan un tiempo de descarga mayor cuando se tiene mas carga almacenada. En el inciso a) de la Figura 30 se muestra la descarga de todos los capacitores a temperatura ambiente; se observa que el capacitor de YSZ sintetizado por PEALD con menos itria (YSZ-PEALD 9:2), presenta el mayor tiempo de descarga. En contraste las muestras de Al_2O_3 (Roja y negra) y YSZ-PEALD con menos itrio (Magenta), presentar el menor

tiempo. Resulta inesperado que este último capacitor (YSZ-PEALD 4:2) tenga ese valor de tiempo en la descarga, puesto que ofrece la menor corriente de fuga, es decir, una pérdida de energía menor; una posible explicación a esto, puede ser que la película de YSZ tiene un espesor un poco mayor a las demás, presetando una menor capacitancia, es decir menor carga almacenada.

A temperatura ambiente, todos los capacitores exhiben curvas de descarga lineales, que son características de los capacitores electrostáticos. En el inciso b) de la Figura 30 se muestra el análisis a 50 °C; en donde se sigue presentado una tendencia lineal, pero el tiempo de descarga en los capacitores YSZ aumento.

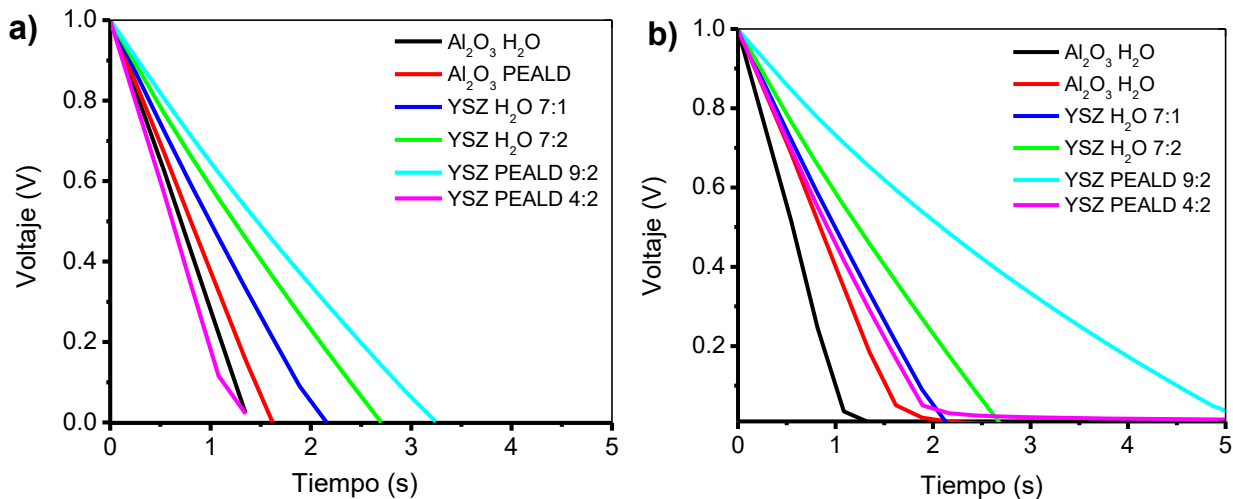


Figura 30. Análisis Carga-Descarga a corriente constante, a) 25 °C y b) 50 °C.

El tiempo de descarga en las muestras con YSZ aumenta con el incremento de la temperatura. En la Figura 31 inciso a) se muestra la curva de descarga a 100 °C, en donde se destaca la muestra de YSZ-PEALD con menor proporción de itrio (en cian), debido a que presenta un cambio significativo en el tiempo de descarga aumentando 15 veces a comparación de cuando es medido a temperatura ambiente. En la Figura 31 b) se tienen las curvas obtenidas a 150 °C, en donde se presenta un aumento significativo en el tiempo de descarga de todos los capacitores de YSZ. Cada grafica muestra un tiempo diferente de descarga que puede atribuirse a las distintas estequiometrías del YSZ, ya que al ser diferentes almacenan una cantidad distinta de

energía; destacándose los capacitores sintetizados por PEALD en el almacenamiento de energía. El decaimiento no lineal en la descarga es típico cuando ocurren reacciones farádicas (Redox) entre el electrodo y un electrolito. Debido a que estos capacitores se fabricaron con electrodos de oro, el cual es un material inerte, no se esperaba que se presentara el comportamiento anteriormente mencionado, ya que supuestamente no habría reacciones químicas entre los electrodos y el YSZ. Pero no fue así, y es posible que se esté llevando a cabo un fenómeno electroquímico que produce una contribución en el almacenamiento de energía.

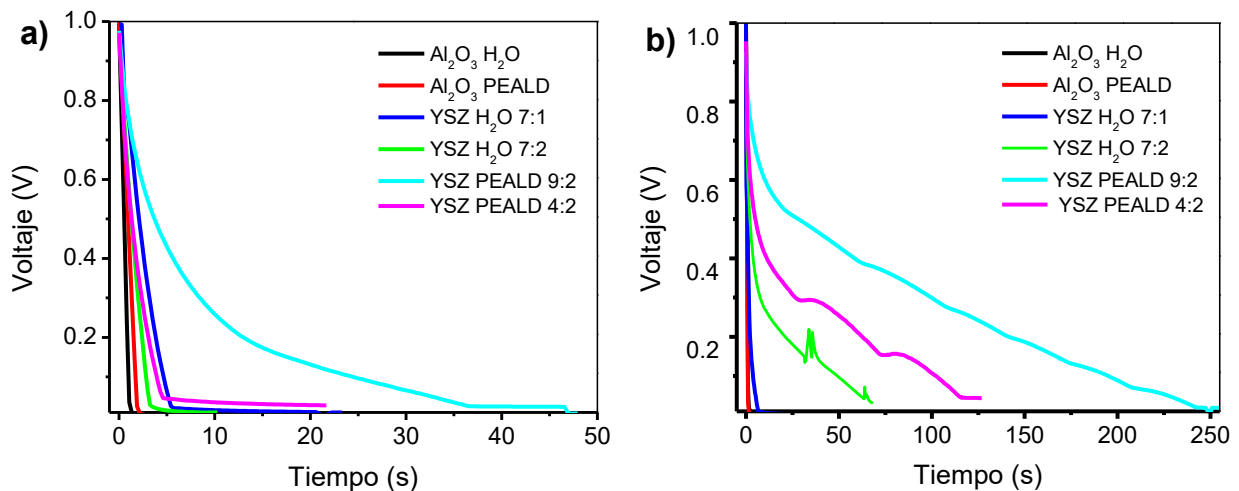


Figura 31. Análisis Carga-Descarga Corriente Constante, a) 100 °C y b) 150 °C.

Por otro lado, resulta evidente que los capacitores de Al_2O_3 no aumentaron su capacitancia con la temperatura, lo que representa la falta de una contribución electroquímica para almacenar energía como la exhibe el YSZ. La Figura 32 contiene una comparación de temperaturas (25, 50, 100 y 150 °C) entre las muestras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ y YSZ-PEALD 9:2 (siendo esta última la de mejor desempeño), que ilustra que los capacitores de YSZ cuentan con una contribución significativa en el almacenamiento de carga, situación que no se presenta en los capacitores Al_2O_3 , específicamente a 150 °C, donde el capacitor de Al_2O_3 tiene una descarga de 1.2 s y la de YSZ de 250 s.

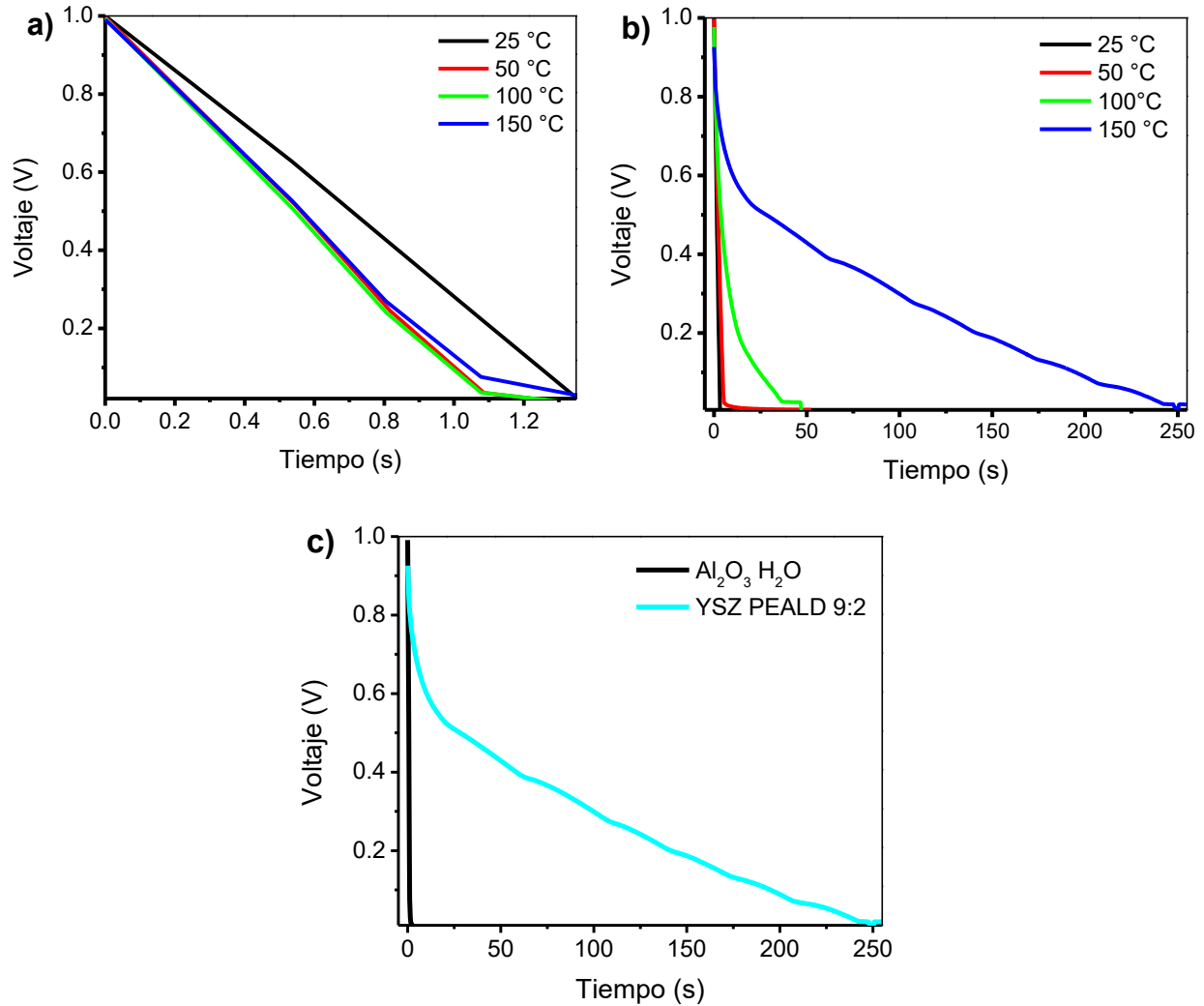


Figura 32. Análisis Carga-Descarga a Corriente Constante, a) Curvas de descarga a 25 °C, 50 °C, 100 °C y 150 °C en los capacitores de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, b) Curvas de descarga a 25 °C, 50 °C, 100 °C y 150 °C del capacitor YSZ-PEALD 9:2, c) Curva de descarga a 150 °C de los capacitores $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ y YSZ PEALD 9:2.

Utilizando las curvas de descarga es posible determinar el valor de capacitancia, como se explica en la metodología. Dichos valores están presentados en la Tabla 5, donde se observa que al incrementar la temperatura en la medición se presenta un aumento progresivo en el valor de la capacitancia que, junto con el comportamiento no lineal en las curvas de descarga, se comprueba la pseudocapacitancia; es decir, se presenta una mayor capacitancia en comparación con la capacitancia geométrica (calculada), dentro de los capacitores MIM fabricados con YSZ. El comportamiento pseudocapacitor de las muestras con YSZ comienza a mostrarse entre 50 y 100 °C.

Tabla 6. Capacitancias obtenidas a 25 °C, 50 °C, 100 °C y 150 °C.

Muestras	Capacitancia (nF) a 25 °C	Capacitancia (nF) a 50 °C	Capacitancia (nF) a 100 °C	Capacitancia (nF) 150 °C
Al ₂ O ₃ H ₂ O	1.3	1.2	1.22	1.21
Al ₂ O ₃ PEALD	1.61	1.74	1.8	1.96
YSZ-H ₂ O 7:1	2.03	3.08	5.55	2.94
YSZ-H ₂ O 7: 2	2.012	2.78	3.77	40.8
PE-ALD YSZ 9:2	3.064	5.48	17.04	155.5
PE-ALD YSZ 4:2	1.5	2.22	4.8	61.78

En la Figura 33 se tienen los gráficos de capacitancia respecto a la temperatura, donde se percibe un aumento significativo en el valor de capacitancia en los capacitores de YSZ a partir de 100 °C. Particularmente se observa cómo la muestra YSZ PEALD 4:2 (curva magenta) incrementa progresivamente a partir de los 50 °C, a pesar de que a temperatura ambiente la muestra presenta una capacitancia similar a los capacitores de Al₂O₃, pero a 150 °C se alcanza una capacitancia 40 veces mayor que a temperatura ambiente.

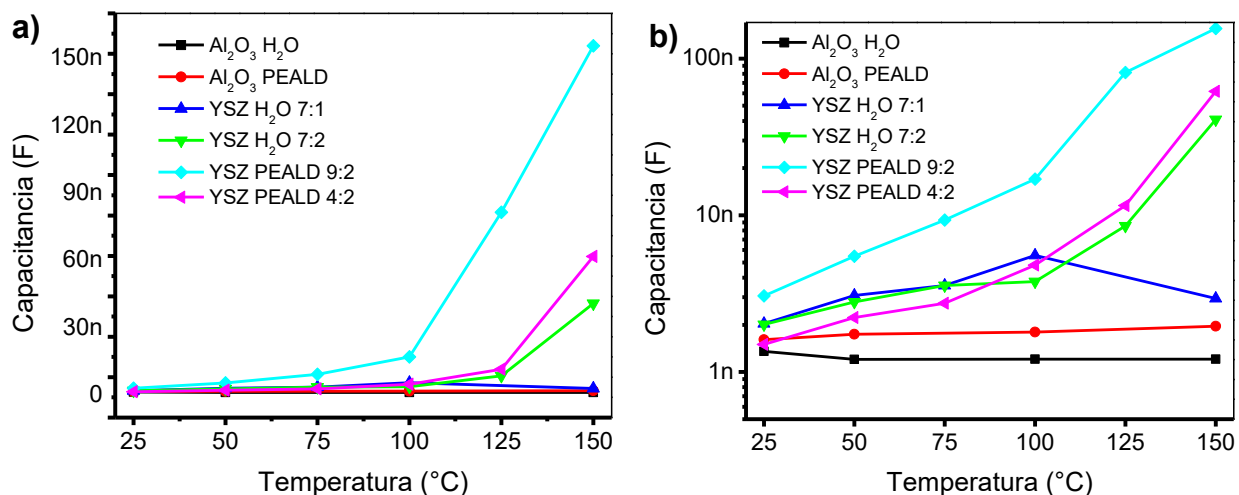


Figura 33. a) Gráficos representativos de capacitancia vs temperatura, b) Gráfico logarítmico de temperatura vs capacitancia.

Capítulo 5. Conclusiones y Trabajo a Futuro.

Los capacitores MIM de Au-YSZ-Au y Au-Al₂O₃-Au fueron fabricados exitosamente y sus valores de capacitancia a temperatura ambiente corresponden a los esperados en el rango de nF.

Con la información obtenida de las curvas I-V se determinó que, independientemente del material, al sintetizar el dieléctrico con PEALD genera mejores propiedades dieléctricas, como son rupturas dieléctricas a mayor voltaje y corriente de fugas menores. Sin embargo, los capacitores de Al₂O₃ tienen un mejor desempeño dieléctrico que los de YSZ, destacándose Al₂O₃-PEALD con la menor corriente fuga y el mayor voltaje de ruptura. La muestra de YSZ con mejores propiedades dieléctricas es la sintetizada por PEALD y con la proporción 4:2 (Zr:Y).

Se comprobó la pseudocapacitancia en los capacitores de YSZ, desde los 50 °C y a partir de 100 °C se observó significativamente alta. El capacitor de YSZ fabricado por PEALD y con proporción 9:2 exhibe un aumento 50 veces mayor en la capacitancia a 150 °C, en comparación con la temperatura ambiente, siendo la muestra que presenta mejor con mayor pseudocapacitancia. Por otro lado, los capacitores sintetizados con Al₂O₃ no muestran cambio en su valor de capacitancia al exponerse a temperaturas menores a 150 °C.

Pese a que los resultados indican que las muestras fabricadas por PEALD tienen un mejor comportamiento, pero aún no se logra relacionar la estequiometría del YSZ con el aumento de la carga almacenada por efecto Redox. Se requieren más fabricaciones en donde se varíe la proporción de Y₂O₃ y ZrO₂ para determinar una estequiometría óptima. Además, se deben desarrollar localmente técnicas para medir la conductividad iónica, como la espectroscopía de impedancia, con el fin de ampliar el estudio de las contribuciones energéticas que causan el incremento del almacenamiento de carga en los capacitores MIM.

Literatura citada

- Anwar, A. W., Majeed, A., Iqbal, N., Ullah, W., Shuaib, A., Ilyas, U., ... Rafique, H. M. (2015). Specific Capacitance and Cyclic Stability of Graphene Based Metal/Metal Oxide Nanocomposites: A Review. *Journal of Materials Science and Technology*, 31(7), 699–707. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.12.012>
- Bharti, D., & Tiwari, S. P. (2015). Improved Properties of MIM Capacitors using ALD Al₂O₃ by Multi-Temperature Technique, 1, 1–4.
- Chen, H., Hu, L., Chen, M., Yan, Y., & Wu, L. (2014). Nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets for high-performance supercapacitor electrode materials. *Advanced Functional Materials*, 24(7), 934–942. <https://doi.org/10.1002/adfm.201301747>
- Devi, P. S., Sharma, A. Das, & Maiti, H. S. (2004). Solid Oxide Fuel Cell Materials: A Review. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 63(2), 75–98. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2004.11012140>
- Eichler, A. (2001). Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity. *Physical Review B*, 64(17), 174103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.174103>
- Gierałowska, S., Wachnicki, Ł., Witkowski, B. S., Godlewski, M., & Guziwicz, E. (2013). Properties of thin films of high-k oxides grown by atomic layer deposition at low temperature for electronic applications. *Optica Applicata*, 43(1), 17–25. <https://doi.org/10.5277/oa130102>
- Groner, M., Elam, J., Fabreguette, F., & George, S. (2002). Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates. *Thin Solid Films*, 413, 186–197. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609002004388>
- Heiroth, S., Lippert, T., Wokaun, A., Döbeli, M., Rupp, J. L. M., Scherrer, B., & Gauckler, L. J. (2010). Yttria-stabilized zirconia thin films by pulsed laser deposition: Microstructural and compositional control. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(2), 489–495. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.012>
- Hendriks, M. G. H. M., Heijman, M. J. G. W., van Zyl, W. E., ten Elshof, J. E., & Verweij, H. (2001). Solid state supercapacitor materials: Layered structures of yttria-stabilized zirconia sandwiched between platinum/ yttria-stabilized zirconia composites. *Journal of Applied Physics*, 90(10), 5303–5307. <https://doi.org/10.1063/1.1410883>
- Keun, H., Young, D., Woo, J., Bae, K., & Hyung, J. (2015). Ionic properties of ultrathin yttria-stabilized zirconia thin films fabricated by atomic layer deposition with water, oxygen, and ozone. *Thin Solid Films*, 589, 441–445. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.05.063>
- Kim, H., Lee, H. B. R., & Maeng, W. J. (2009). Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices. *Thin Solid Films*, 517(8), 2563–2580. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.007>
- Koda, Y., Sugita, H., Suwa, T., Kuroda, R., Goto, T., Teramoto, A., & Sugawa, S. (2016). Low Leakage Current Al₂O₃ Metal-Insulator-Metal Capacitors Formed By Atomic Layer

- Deposition at Optimized Process Temperature and O₂ Post Deposition Annealing. *ECS Transactions*, 72(4), 91–100. <https://doi.org/10.1149/07204.0091ecst>
- Krishnamurthy, R., Yoon, Y.-G., Srolovitz, D. J., & Car, R. (2005). Oxygen Diffusion in Yttria-Stabilized Zirconia: A New Simulation Model. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(10), 1821–1830. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06325.x>
- Kumar, P. P., & Yashonath, S. (2006). Ionic Conduction in the Solid State. *Journal of Chemical Science*, 118(1), 135–154. <https://doi.org/10.1007/BF02708775>
- Luo, X., Wang, J., Dooner, M., & Clarke, J. (2014). Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied Energy*, 137, 511–536. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.081>
- Molina-Reyes, J., Tiznado, H., Soto, G., Vargas-Bautista, M., Dominguez, D., Murillo, E., ... Read, J. (2018). Physical and electrical characterization of yttrium-stabilized zirconia (YSZ) thin films deposited by sputtering and atomic-layer deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, (0123456789), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8909-3>
- Nafarizal, N. (2016). Precise Control of Metal Oxide Thin Films Deposition in Magnetron Sputtering Plasmas for High Performance Sensing Devices Fabrication. *Procedia Chemistry*, 20, 93–97. <https://doi.org/10.1016/J.PROCHE.2016.07.016>
- Plociennik, P., Zawadzka, A., Strzelecki, J., Lukasiak, Z., & Korcala, A. (2014). Pulsed laser deposition (PLD) of hafnium oxide thin films. In *2014 16th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)* (pp. 1–3). IEEE. <https://doi.org/10.1109/ICTON.2014.6876620>
- Profijt, H. B., Potts, S. E., van de Sanden, M. C. M., & Kessels, W. M. M. (2011a). Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 29(5), 050801. <https://doi.org/10.1116/1.3609974>
- Rosnagel, S. M., Sherman, A., & Turner, F. (2000). Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ta and Ti for interconnect diffusion barriers. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 18(4), 2016. <https://doi.org/10.1116/1.1305809>
- Sik Son, K., Bae, K., Woo Kim, J., Suk Ha, J., & Hyung Shim, J. (2013). Ion conduction in nanoscale yttria-stabilized zirconia fabricated by atomic layer deposition with various doping rates. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(1), 01A107. <https://doi.org/10.1116/1.4755921>
- Silicon Valley Competitiveness and Innovation Project |. (n.d.). Retrieved September 2, 2018, from <http://svcip.com/>
- Skoog, S. A., Elam, J. W., & Narayan, R. J. (2013). Atomic layer deposition: medical and biological applications. *International Materials Reviews*, 58(2), 113–129. <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000009>

- Stafford, N. A., Katamreddy, R., Guerin, L., Feist, B., Dussarrat, C., Pallem, V., ... Opila, R. (2009). Atomic Layer Deposition of Rare-earth Oxide Thin Films for High-k Dielectric Applications. In *ECS Transactions* (Vol. 19, pp. 525–536). ECS.
<https://doi.org/10.1149/1.3122114>
- Waldrop, M. M. (2016). The chips are down for Moore's law. *Nature*, *530*(7589), 144–147.
<https://doi.org/10.1038/530144a>
- Wilson, J. R., & Barnett, S. A. (2008). Solid Oxide Fuel Cell Ni–YSZ Anodes: Effect of Composition on Microstructure and Performance. *Electrochemical and Solid-State Letters*, *11*(10), B181. <https://doi.org/10.1149/1.2960528>
- Yamada, H., Shimizu, T., Kurokawa, A., Ishii, K., & Suzuki, E. (2003). MOCVD of High-Dielectric-Constant Lanthanum Oxide Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*, *150*(8), G429. <https://doi.org/10.1149/1.1585055>