

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



“DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE SiO_x PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS”

Tesis para obtener el grado de:

Doctor en Ingeniería

PRESENTA:

Judith Marisela Paz Delgadillo

Director:

Dr. Nicola Radnev Nedev

Co-Director:

Dr. Francisco David Mateos Anzaldo

Mexicali, B.C. Agosto de 2020

DEDICATORIA

Le doy gracias a Dios por permitirme llevar a cabo este proyecto, durante el cual tuve la oportunidad de crecer tanto profesional como personalmente con el apoyo de personas extraordinarias. Dedico todo mi esfuerzo a mi esposo Aureliano Palacios, a mis hijos Paola y Gael; así como a mis Padres Dagoberto Enrique Paz Romo y Casilda Delgadillo Manzanares por inspirarme a alcanzar mis sueños. Gracias a mis hermanos Enrique, Adalberto, Jonathan y Diana por su ejemplo de perseverancia; a toda mi gran familia, amistades y alumnos quienes me motivan a dar siempre lo mejor de mí. Estoy segura, que el camino hacia la mejora continuará porque los frutos son por ustedes y para ustedes.

AGRADECIMIENTOS

Los resultados del presente proyecto de investigación son el reflejo del trabajo en equipo y la colaboración de personas e instituciones comprometidas con la formación de capital humano capaz de realizar acciones en beneficio de la comunidad. Por este motivo quiero agradecer la oportunidad de crecer profesionalmente a mi Director de Tesis, Dr. Nicola Radnev Nedev y Codirector Dr. Francisco David Mateos Anzaldo por su gran dedicación, paciencia y apoyo brindado durante estos cuatro años de Doctorado.

Dr. Mario Alberto Curiel Álvarez, a quien agradezco por compartir sus conocimientos con entusiasmo y paciencia, tanto en las materias impartidas como en los equipos de laboratorio. Así como los apoyos administrativos necesarios para la realización de este proyecto.

Dr. Benjamín Valdez Salas, como responsable del Departamento de Corrosión y Materiales al cual pertenece el Laboratorio de Semiconductores, Microelectrónica y Nanotecnología, sin su extraordinaria dirección este proyecto no habría sido posible.

Dra. María Amparo Oliveros Ruiz y Dra. Lidia Esther Vargas Osuna por su confianza y motivación a participar en los proyectos derivados del Ecosistema STEAM, el cual me abre las puertas hacia una nueva visión en la enseñanza de las Ciencias e Ingeniería.

Dra. Mayra Cecilia Ramírez Camacho y Dr. Oscar Manuel Pérez Landeros por su excelente guía, así como las horas de trabajo dedicadas en la fabricación y caracterización de las estructuras analizadas en este proyecto.

Dr. Abraham Arias León y Dr. Rogelio Arturo Ramos Irigoyen, gracias por sus aportaciones, observaciones y retroalimentación sobre todo en los cierres de semestre.

A mis compañeros Mariela, Mariel, Hernán, José, Sandra y Jonathan, gracias por sus buenos consejos; así también al equipo administrativo del Instituto de Ingeniería, Normita, Kenia, Joanna, Janeth, Cruz María por su gran amabilidad en todo momento.

Un sincero agradecimiento al equipo de la Academia Búlgara de Ciencias del Instituto de Física de Estado Sólido, Dra. Diana Nesheva, Dr. Emil Manolov y Dr. Valeri Dzhurkov por el apoyo en la fabricación de las muestras estudiadas, así como la colaboración cercana en esta investigación.

Finalmente, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) por las becas otorgadas como financiamiento del presente proyecto de investigación.

ABREVIATURAS

Presentamos una lista de las principales siglas en inglés con su significado, en caso de alguna duda se puede consultar esta página.

CMOS	Metal óxido semiconductor complementario (<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>)
EDS	Espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
EMA	Aproximación media efectiva (<i>Effective Medium Approximation</i>)
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
LED	Diodo emisor de luz (<i>Light Emission Diode</i>)
MIS	Metal aislante semiconductor (<i>Metal Insulator Semiconductor</i>)
MOS	Metal óxido semiconductor
MSE	Error cuadrático medio (<i>Medium Square Error</i>)
NC's	Nanocristales
RRAM	Memorias resistivas de acceso aleatorio (<i>Resistive Random Access Memory</i>)
RTA	Recocido térmico rápido (<i>Rapid Thermal Annealing</i>)
SEM	Microscopio electrónico de barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SiO_x	Óxido de silicio no estequiométrico
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Limpieza de obleas de silicio [64].	17
Tabla 2. Ventajas y desventajas de elipsometría	27
Tabla 3. Procesos básicos de conducción en aislantes [38].	45
Tabla 4. Materiales usados en fabricación de las muestras.	48
Tabla 5. Fabricación de muestras para memorias resistivas.	50
Tabla 6. Fabricación de muestras para sensores.	50
Tabla 7. Depósitos por sputtering	51
Tabla 8. Resultados de permitividad relativa.	75
Tabla 9. Espesor e índice de refracción de las películas recocidas.	76
Tabla 10. Modelos de elipsometría para depósitos de Si por Sputtering.	78
Tabla 11. Medición del espesor de la película por elipsometría.	78
Tabla 12. Medición por elipsometría del espesor de la película y materiales.	79
Tabla 13. Modelo EMA y constantes ópticas para el depósito de SiO_x .	82
Tabla 14. Mediciones por elipsometría de muestras SS15-1219 y SS16-1219	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1. Estructura MOS	8
Figura 2-2. Estructura y diagrama de bandas de MOS ideal.	9
Figura 2-3. Estructura y diagrama de bandas de MOS ideal en condición de acumulación para semiconductor tipo p y n.	9
Figura 2-4. Estructura y diagrama de bandas de MOS ideal en condición de agotamiento para semiconductor tipo p y n.	10
Figura 2-5. Estructura y diagrama de bandas de MOS ideal en condición de inversión para semiconductor tipo p y n.	10
Figura 2-6. Curva C-V de los modos de operación de MOS tipo p.	11
Figura 2-7. Clasificación de Memorias de Semiconductores [8].	12
Figura 2-8. Estructuras en estado de alta resistividad a) y estado de baja resistividad b). 14	
Figura 2-9. Sensores de semiconductor.....	14
Figura 2-10. Sistema de evaporación térmica [64].	19
Figura 2-11. Secuencia de micrografías del crecimiento de una película de oro depositada sobre MoS ₂ a 400°C [65].	19
Figura 2-12. Sistema de erosión iónica [67].	21
Figura 2-13. Diagrama de Thornton de las cuatro regiones de crecimiento de una película delgada de Cu por sputtering [68].	22
Figura 2-14. Mecanismo de erosión iónica por medio de argón dentro de la cámara de depósito [70].	24
Figura 2-15. Sistema de recocido térmico por resistencias	24
Figura 2-16. Sistema RTA [71].	25
Figura 2-17. Técnica de medición óptica: “elipsometría” [72].	26
Figura 2-18. Polarización eléctrica [72].	27
Figura 2-19. Modelos de función dieléctrica utilizados en elipsometría [72].	29
Figura 2-20. Modelo clásico de Lorentz.	29
Figura 2-21. Elipsómetro con analizador rotatorio [73].	30
Figura 2-22. Diagrama de los pasos a seguir para el análisis de una muestra por elipsometría.	31
Figura 2-23. Origen de la dispersión Rayleigh y de Raman.	32
Figura 2-24. Rayos-x chocando en red cristalina	33
Figura 2-25. Patrones de interferencia para rayos x: a) interferencia constructiva, b) interferencia destructiva.	34
Figura 2-26. Difractograma de rayos-X de una muestra.	34
Figura 2-27. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido [78].	35
Figura 2-28. El diagrama nos muestra la sección transversal del volumen de excitación provocado por el bombardeo de electrones en un sólido.	36
Figura 2-29. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión.	38
Figura 2-30. Cargas asociadas con silicio térmicamente oxidado.	40
Figura 2-31. Curvas C-V en un capacitor MOS ideal (1) y con cargas atrapadas (2), medido en alta y baja frecuencia, ejemplo de un semiconductor tipo p.	42

Figura 2-32. Curva C-V en alta frecuencia en semiconductor tipo p, a lo largo del eje del voltaje, debido a cargas positivas.	43
Figura 2-33. Diagramas de banda de energía para los mecanismos de conducción, a) tunelaje directo, b) tunelaje Fowler-Nordheim, c) emisión termoiónica y d) emisión Frenkel-Poole.	45
Figura 3-1. Procedimiento de limpieza a las partes internas de la cámara de sputtering.	48
Figura 3-2. Sistema de evaporación térmica a) y sputtering b).	49
Figura 3-3. Estructura MOS de la muestra de control metalizada Estructura MOS obtenida después del proceso de recocido térmico y metalizado.	51
Figura 3-4. Fotografía de horno OTF-1200X de MIT Corporation.....	52
Figura 3-5. Elipsómetro J.A. Wollam M-2000U.	53
Figura 3-6. Equipo Perkin Elmer Spectrum One FTIR a) y RAMAN Station 400F b)	54
Figura 3-7. TEM modelo JEOL JEM-2100 [86].....	54
Figura 3-8. TESCAN LYRA3 FIB-SEM [87].....	55
Figura 3-9. Estación de caracterización eléctrica que incluye caseta de mediciones, equipo Keithley 4200-SCS a) y Agilent Technologies B1500A b).....	56
Figura 3-10. Arreglo de LED's en equipo de mediciones eléctricas.....	56
Figura 3-11. Muestra iluminada con luz UV a), luz azul b), luz verde c) y luz roja d).	57
Figura 4-1. a) Micrografías de la sección transversal de una estructura c-Si / SiO ₂ / SiO _{1.3} recocida a 1000 °C, con una película de SiO _x de 40 nm. b) Imagen XTEM de alta resolución que muestra la formación de nanocristales con un tamaño de ~ 4–5 nm después del recocido.	59
Figura 4-2. Curvas I-V de la estructura c-Si/SiO ₂ /SiO _{1.3} /Al con 27 nm de espesor en SiO _{1.3} y recocida a 250 °C en Ar.	61
Figura 4-3. Curvas I-V de la estructura c-Si/SiO ₂ /SiO _{1.3} /Al con 27 nm de espesor en película de SiO _{1.3} recocida a 1000 °C en N ₂	62
Figura 4-4. Mediciones C-V de estructuras de c-Si/SiO ₂ /SiO _{1.3} /Al con 27 nm en película SiO _x recocida a 250 °C en Ar. El recuadro muestra ΔV_{FB} como función del voltaje negativo V_N en la rampa medida (+2, V_N) V.....	63
Figura 4-5. Espectros XPS del nivel de núcleo de Si 2p de películas de SiO _{1.15} recocidas a 250°C a) y 1000 °C b). La notación de Si ⁺ , Si ²⁺ , Si ³⁺ y Si ⁴⁺ representan los cuatro estados de oxidación de Si.	64
Figura 4-6. Imágenes transversales de TEM de una muestra de control de SiO _x con x=1.15 a), y muestra recocida a 1000 °C b). El recuadro de la izquierda es una imagen HRTEM de dos cristales y el recuadro de la derecha es una Transformada rápida de Fourier del área seleccionada de nanocristales de Si.	65
Figura 4-7. I-V de estructuras c-Si / SiO _{1.15} / Al, recocidas a 700 a) y 1000 °C b) en oscuridad y bajo iluminación con luz roja, verde, azul y UV. Las figuras insertadas muestran características en oscuridad en una escala semilogarítmica medida en ambas direcciones.	66
Figura 4-8. Fotorespuesta a 4 V de la estructura con NC's de Si (curva roja) y nanopartículas de a-Si (curva azul).....	67

Figura 4-9. Mediciones I-V en configuración lateral en oscuridad, bajo luz cálida y UV de muestras recocidas a 700 a) y 1000 ° C b). Las figuras insertadas muestran las mismas dependencias en escala semi-logarítmica.	68
Figura 4-10. Densidad de corriente a través de estructuras MOS con capa de SiO _x (x = 1.15) que tiene un espesor de 100 nm recocido a 700 a), 800 b) y 1000 ° C c).	69
Figura 4-11. Mediciones I-V presentadas en coordenadas Fowler-Nordheim en voltajes de compuerta positivo a) y negativo b) de estructuras MOS con capa de SiO _x (x = 1.15, 100 nm) recocida a 800 ° C, bajo iluminación de luz azul y UV.....	71
Figura 4-12. Fotorespuesta (R) en voltajes de polarización de compuerta positiva a) y negativa b) de estructuras con x = 1.15 recocida a 700, 800 y 1000 ° C. R se calculó a V _g = 4.25 y - 6.5 V para las estructuras recocidas a 700 y 800 ° C, y a V _g = 10 V y - 16 V para la estructura recocida a 1000 ° C.....	72
Figura 4-13. Mediciones I-V a) y capacidad de respuesta a V _g = 8.75, 10 y 11V b) de una estructura con x = 1.3 y espesor del SiO _x de 100 nm recocida a 800 ° C. En b) también se muestra la capacidad de respuesta de una estructura con x = 1.15 (curva roja), recocida a 800 ° C.....	73
Figura 4-14. Mediciones de C-V de la estructura MOS con capa de SiO _x (x = 1.15, 100 nm) recocida a 800 ° C a una frecuencia de 100 kHz en el rango de voltaje (2, -6). Las curvas se obtuvieron en oscuridad y bajo iluminación con LED rojo, verde, azul y UV. ...	74
Figura 4-15. Imagen de un depósito de Si sobre vidrio a temperatura ambiente, 120 watts,	77
Figura 4-16. Depósito con flujo de Ar + O ₂ sobre vidrio durante 10 min.	79
Figura 4-17. Depósito de Si sobre Si tipo p a 100 ° C durante 5 min.....	79
Figura 4-18. Depósitos de Si por sputtering sobre sustrato de cuarzo y silicio, durante 60 min a una temperatura de 350 ° C.	80
Figura 4-19. Sistema calefactor con 6 lámparas.	80
Figura 4-20. Espectro RAMAN de cuarzo (curva roja), depósito de SiO _x sobre cuarzo (curva azul) y depósito de SiO _x sobre oblea de Si (curva negra).....	81
Figura 4-21. Constantes ópticas n (índice de refracción) y k (coeficiente de extinción) a 55° del depósito de a-Si sobre oblea de Si.....	82
Figura 4-22. EDS a oblea de Si con Si al 100%.	83
Figura 4-23. EDS a depósito de SiO _x sobre oblea de Si con 95.15% de Si y 4.85% de oxígeno.....	83
Figura 4-24. Imagen de SEM de la sección transversal del depósito de a-Si sobre oblea de Si después de recocido a 1000 ° C con espesor de ~350 nm.	84
Figura 4-25. Análisis en SEM para muestra SS10-1118 antes del recocido, indica los elementos que se encuentran presentes en dos puntos del objetivo.	84
Figura 4-26. Análisis en SEM para muestra SS10-1118 después del recocido, indica los elementos que se encuentran presentes en dos puntos del objetivo.	85
Figura 4-27. Análisis en SEM para verificar que el horno se encuentra libre de contaminación por plata.....	86

RESUMEN

Las estructuras (Metal-Oxido-Semiconductor) MOS con un óxido de silicio han sido ampliamente estudiadas porque son la base de las tecnologías actuales de industria semiconductora. En este proyecto de investigación se estudiaron con un enfoque en aplicaciones de memorias resistivas y sensores de luz UV y visible. El proceso para obtener las estructuras estudiadas ha sido por evaporación térmica, sputtering, recocido a altas temperaturas y evaporación de contactos metálicos. Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis doctoral para memorias resistivas de acceso aleatorio (RRAM) confirman que estructuras de c-Si / SiO₂ / SiO_x / Al con $x = 1.3$, recocidas a alta temperatura (1000 °C) en ambiente de N₂ por 60 min para obtener nanocristales de Si en una capa de SiO₂ con 27nm de espesor presentan un comportamiento de cambio de la resistividad bipolar.

Se analizaron estructuras MOS con capa dieléctrica de SiO_x ($x = 1.15$ y 1.3) y grosores en el rango 40 – 100 nm recocidas a temperaturas 700, 800 y 1000 °C con potenciales aplicaciones en sensores de luz. Los resultados I-V mostraron fotosensibilidad selectiva a medida que aumenta la capacidad de respuesta con el aumento de la energía del fotón. El efecto observado se explica asumiendo que las luces azul y UV proporcionan suficiente energía a los fotoportadores generados en la oblea de Si para ser inyectados en el SiO_x en campos eléctricos relativamente bajos, ~ 0.3 MV/cm y ~ 1 MV/cm para capas recocidas a 700/800 y 1000 °C, $x = 1.15$. El mecanismo de conducción de la corriente a través de las capas corresponde al modelo de tunelaje de Fowler-Nordheim. Las estructuras con $x = 1.3$ muestran una mayor selectividad a la luz UV pero menor capacidad de respuesta en comparación con las estructuras de $x = 1.15$. Películas delgadas obtenidas por sputtering con blanco de Si tienen un índice de refracción (n) de 4.13 y su tasa de deposición es de 6 nm por minuto.

Palabras Clave: Memorias resistivas, sensores UV, fotosensibilidad y selectividad.

ABSTRACT

Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) structures have been extensively studied since they are the basis for the current semiconductor technology. In this research project, MOS structures were studied with a focus on applications in resistive memories and UV/visible light sensors. The gate dielectrics of these structures were SiO_x films ($x = 1.15$ and 1.3) obtained by thermal evaporation and annealed at high temperature. The results in this doctoral thesis for resistive random access memories (RRAM) confirm that $\text{c-Si/SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Al}$ structures, annealed at high temperature (1000°C) in a N_2 atmosphere for 60 min to obtain Si nanocrystals in a SiO_2 matrix show a bipolar resistive switching behavior.

Samples of SiO_x with $x = 1.15$ and 1.3 and thickness in the 40 - 100 nm range annealed at 700°C , 800°C and 1000°C were studied as sensors for UV-visible light. I-V results showed selective photosensitivity as responsivity increases with increase of photon energy. The observed effect is explained by assuming that the blue and UV lights provide enough energy to photocarriers generated in the Si wafer to be injected into the SiO_x at relatively low electric fields, $\sim 0.3 \text{ MV/cm}$ and $\sim 1 \text{ MV/cm}$ for layers with $x=1.15$ annealed at $700/800$ and 1000°C , respectively. The current conduction mechanism through the layers corresponds to Fowler-Nordheim tunneling. Structures with $x=1.3$ show a higher selectivity to UV light but lower responsivity compared to structures with $x=1.15$. Films obtained by sputtering using a Si target have a refractive index (n) of 4.13 and their deposition rate is 6 nm per minute.

Keywords: Resistive memories, UV sensors, photosensitivity, selectivity.

CONTENIDO

CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.1 Antecedentes	4
1.2 Justificación.....	5
1.3 Hipótesis	6
1.4 Objetivo general.....	6
1.5 Objetivos específicos	6
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 Dispositivos electrónicos	8
2.1.1 Estructura MOS	8
2.1.2 Memorias Semiconductoras	12
2.1.3 Sensores	14
2.2 Procesos tecnológicos.....	17
2.2.1 Procesos de limpieza	17
2.2.2 Técnicas de deposición	18
2.2.3 Técnicas de recocido térmico.....	24
2.3 Técnicas de caracterización	26
2.3.1 Óptica	26
2.3.2 Estructural	33
2.3.3 Composicional	39
2.3.4 Eléctrica	40
CAPÍTULO 3: DETALLES EXPERIMENTALES.....	47
3.1 Fabricación de las muestras.....	48
3.1.1 Materiales	48
3.1.2 Limpieza	48
3.1.3 Procesos de depósito por Evaporación Térmica y Erosión Iónica.....	48
3.1.4 Proceso de recocido	51
3.2 Caracterización de las muestras	53
3.2.1 Caracterización óptica.....	53
3.2.2 Caracterización estructural	54
3.2.3 Caracterización composicional.....	55
3.2.4 Caracterización eléctrica	55

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	58
4.1 Memorias Resistivas de Acceso Aleatorio No-volátil.....	59
4.2 Sensores.....	64
4.2.1 Caracterización composicional.....	64
4.2.2 Caracterización Estructural	64
4.2.3 Caracterización Eléctrica	65
4.2.4 Caracterización óptica	75
4.3 Películas obtenidas por erosión iónica (sputtering)	77
4.3.1 Muestra SVO-0617	77
4.3.2 Muestra SV3-1217.....	78
4.3.3 Muestra SS4-1217	79
4.3.4 Muestra SC10-1118 y Muestra SS10-1118.....	80
4.3.5 Muestra SS15-1219 y Muestra SS16-1219	86
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	88
5.1 Conclusiones.....	89
5.1.1 Memorias Resistivas de Acceso Aleatorio.....	89
5.1.2 Sensores	89
5.1.3 SiO _x por Sputtering.....	90
5.2 Trabajo Futuro.....	90
BIBLIOGRAFÍA	92

CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

“Debemos tener constancia y sobre todo confianza en nosotros mismos. Debemos creer que estamos dotados para algo”.

Marie Curie (1867-1934).

Transitar por un camino nuevo es algo incierto, pero con la ayuda de quienes han pasado por él, es que podemos tener la confianza de que llegaremos a nuestro destino.

En este capítulo encontramos una breve explicación acerca de las motivaciones y objetivos a alcanzar con este proyecto de doctorado; esto se logra gracias a los trabajos previos de Investigadores del Instituto de Ingeniería de UABC, así como del entusiasmo por seguir conociendo, desarrollando y aportando al área de Semiconductores, Microelectrónica y Nanotecnología.

1.1 Antecedentes

Películas delgadas que contienen óxido de silicio (SiO_x) con diferentes niveles de oxidación ($1 < x < 2$), están siendo estudiadas activamente en los últimos años ya que son prometedoras candidatas para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos [1] [2] y de memoria no-volátil debido a que se puede producir a gran escala [3] [4]. Un área de gran interés actualmente es la aplicación de las películas SiO_x para la obtención de nanopartículas de silicio cristalinas (Si NC's), ya que además pueden ser utilizadas potencialmente en dosímetros de radiación [5].

Las memorias resistivas de acceso aleatorio (RRAM por sus siglas en inglés) son comúnmente obtenidas por técnicas de deposición físicas (PVD - Physical Vapor Deposition) erosión iónica (sputtering) [6] y de co-sputtering [7]. Este tipo de memoria RRAM se considera como tecnología emergente y parece ser la mejor opción en cuanto a bajo costo y alta densidad de varias decenas de gigabytes [8]. Las expectativas son que esta tecnología sea compatible con los procesos de fabricación de CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) actuales y con una configuración en 3D [9].

Resultados previos obtenidos en el Laboratorio de Semiconductores, Microelectrónica y Nanotecnología del Instituto de Ingeniería (LSMN-II), mostraron que el recocido térmico de películas delgadas de SiO_x ($x=1.15$ y 1.3) a 1000°C en un ambiente de nitrógeno (N_2), causa una separación de fases formando nanocristales de silicio (Si NC's) en una matriz amorfa de óxido de silicio (SiO_2). Las muestras recocidas exhiben la formación de NC's con un diámetro que depende de la composición inicial y se encuentran en el rango de $\sim 3\text{-}6\text{nm}$, lo cual es por debajo de las dimensiones obtenidas por técnicas como litografía [10]. Algunas de las principales dificultades que se presentan son el control del tamaño y la distribución espacial de los NC's.

Las películas de SiO_2 con NC's y nanopartículas amorfas embebidas, se obtienen con películas de óxido de silicio enriquecidas en silicio (SiO_x , $x < 2$) por la técnica PVD conocida como evaporación térmica y posteriormente sometidas a un proceso de recocido a altas temperaturas para formar los NC's de silicio [11] [12] o nanopartículas amorfas de silicio [13] [14], en una matriz amorfa de óxido de silicio. Además, en la obtención de películas de SiO_x se han utilizado diferentes métodos como: i) deposición química de vapor (CVD - Chemical Vapor Deposition) [15], ii) síntesis por haz de iones de baja energía [16],

erosión iónica por radiofrecuencia con un solo blanco de Si [17] [18] o incluso utilizando dos blancos: Si y SiO₂ [19] [20] [21] y por evaporación térmica [22] [23].

Recientemente, las investigaciones en el LSMN están dirigidas a la optimización de las propiedades de películas dieléctricas delgadas de SiO_x para aplicaciones en sensores de luz ultravioleta (UV) [24] y luz visible [25], así como películas delgadas de óxidos metálicos para aplicaciones en memorias resistivas, dispositivos de memoria no volátil y muy recientemente en dispositivos transparentes y flexibles con NiO [26].

1.2 Justificación

Hoy en día la industria creciente de la microelectrónica demanda un aumento en la capacidad, velocidad y miniaturización de los dispositivos con soluciones de bajos costos de producción, utilizando procesos estándares. Contribuir en la investigación que ayude a esta industria tan importante para diversas áreas como la comunicación, la salud y la educación; además del desarrollo de la región en la industria semiconductora son las razones que motivan el interés personal en explorar estos campos del conocimiento.

Este proyecto es esencial para incrementar la comprensión de los procesos físicos y químicos del comportamiento de películas de SiO_x; en el LSMN-II de la UABC. Dicho conocimiento es de gran importancia para el diseño de dispositivos semiconductores electrónicos modernos. La información obtenida será empleada como base para el desarrollo de dispositivos tales como sensores de luz UV y visible, y memorias resistivas de acceso aleatorio. Para la realización de este trabajo de doctorado, muestras experimentales fueron fabricadas y caracterizadas utilizando tecnologías muy avanzadas en semiconductores y equipo especializado en el II-UABC, así como en colaboración con universidades y centros de investigación nacionales e internacionales.

Adicionalmente tenemos como ventaja el uso de técnicas más económicas en comparación a CVD, donde los materiales y reactivos utilizados no generan desechos peligrosos y por ende garantiza que no hay un impacto ambiental negativo. Los gases necesarios para los procesos de depósito y recocido no son tóxicos. En todo momento se trabajó con el equipo de protección (EPP) adecuado según la normativa de seguridad que regula las actividades dentro de los laboratorios de la Universidad.

1.3 Hipótesis

En este trabajo de doctorado se generaron las siguientes hipótesis:

- a) Las estructuras MOS con una capa de SiO_x ($x=1.3$) menor a 100 nm, depositada por evaporación térmica y después sometida a un proceso de recocido por 60 min en alta temperatura (1000 °C), tiene potenciales aplicaciones en dispositivos de memoria resistiva de acceso aleatorio.
- b) Las estructuras MOS con una capa de SiO_x $x=1.15$ entre 50 y 100nm, recocida a diferentes temperaturas (700, 800 y 1000°C por 60 min) tiene potenciales aplicaciones en sensores de luz UV y visible.

1.4 Objetivo general

Estudiar las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de películas delgadas de SiO_x , con diferentes niveles de oxidación ($x=1.15$ y 1.3); depositadas por evaporación térmica para sus posibles aplicaciones en sensores de luz UV y visible, así como memorias resistivas de acceso aleatorio.

1.5 Objetivos específicos

- 1) Fabricar películas delgadas de SiO_x con niveles de oxidación de $x=1.15$ y $x=1.3$ depositadas por evaporación térmica.
- 2) Depositar y caracterizar películas delgadas por erosión iónica.
- 3) Obtener una formación de NC's de Si en una matriz de SiO_2 a través del recocido a 1000 °C de películas de SiO_x .
- 4) Obtener una formación de nanopartículas de silicio amorfo en la capa de SiO_x a través del recocido a 700 y 800°C.
- 5) Caracterizar las propiedades ópticas y los espesores de capas por elipsometría espectroscópica de todas las muestras.
- 6) Caracterizar las propiedades estructurales y composicionales por TEM y XPS, de las muestras más representativas.
- 7) Depositar contactos metálicos de aluminio, con diferentes espesores, utilizando diferentes configuraciones.
- 8) Caracterizar las propiedades eléctricas con mediciones de corriente-voltaje (I-V) y capacitancia-voltaje (C-V) de todas las muestras.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

“Siento menos curiosidad por la gente y más curiosidad por las ideas”.

Marie Curie (1867-1934).

La ciencia nos ayuda a conocer y entender lo desconocido con el objetivo de aplicarlo en beneficio de la humanidad.

En este capítulo nos adentramos al conocimiento acumulado de muchos años de estudio de diferentes científicos e investigadores en la rama de la electrónica, específicamente en las técnicas utilizadas en el área de semiconductores y en este proyecto de doctorado.

2.1 Dispositivos electrónicos

2.1.1 Estructura MOS

MOS es la estructura base de un MOSFET: “Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor” (transistor metal-óxido-semiconductor de efecto de campo). Algunas de las ventajas son las siguientes: requieren de poca energía y son pequeños, pueden utilizarse como resistencias, se pueden hacer circuitos con o sin resistencias y son fáciles de fabricar en la configuración CMOS (MOS complementario). La estructura convencional de un capacitor MOS mostrada en la Figura 2-1 consiste en tres capas: 1. La capa superior es un metal referido como compuerta. 2. La capa intermedia es un aislante (típicamente óxido de silicio-SiO₂). 3. La capa inferior es un semiconductor (tipo N si está dopado con fósforo, arsénico o antimonio; ó tipo P dopado con boro) llamado sustrato; el material semiconductor más usado es el silicio (Si).

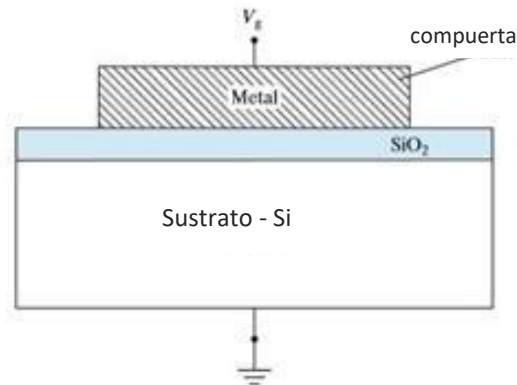


Figura 2-1. Estructura MOS

En ausencia de polarización en una estructura MOS ideal en el semiconductor hay una distribución homogénea de portadores, por lo que no se presenta carga en ninguna de las interfaces: metal-óxido y óxido-semiconductor. Con el voltaje aplicado a la estructura MOS esta se comporta como un capacitor de placas planas y paralelas, ya que aparece carga tanto en el metal como en el semiconductor. El capacitor MOS no es utilizado comúnmente, más sin embargo es la estructura fundamental para la fabricación de transistores MOS.

MOS ideal

Partiremos de una estructura ideal para poder ejemplificar que es lo que ocurre con las bandas cuando aplicamos voltaje a una estructura MOS. Cuando no se aplica un voltaje, la diferencia de energías entre la función de trabajo del metal $q\Phi_m$ y la del semiconductor $q\Phi_s$ es cero porque no existe carga en el óxido, las bandas de energía son planas y se les llama

condición de bandas planas. Las únicas cargas que existen en el dispositivo al aplicar un voltaje son las existentes en el semiconductor y en la unión entre el metal y el óxido. No se transportan portadores a través de la capa de óxido al aplicar un voltaje, la resistividad del óxido es infinita [27]. Figura 2-2.

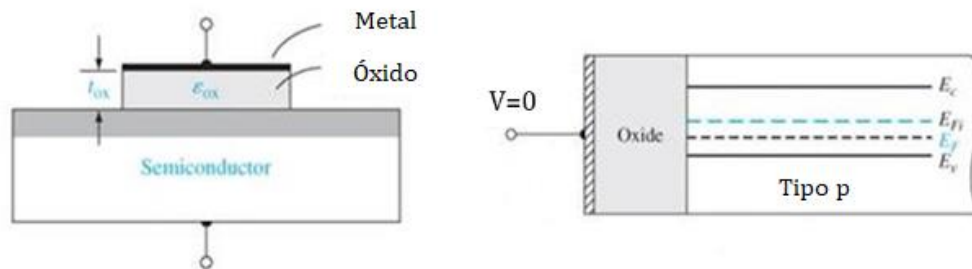


Figura 2-2. Estructura y diagrama de bandas de MOS ideal.

Al aplicar cierto voltaje al metal (usualmente llamado voltaje de compuerta V_G) y poniendo a tierra el sustrato, se pueden obtener tres condiciones de operación: condición de acumulación, condición de agotamiento y condición de inversión.

La **condición de acumulación** ocurre para voltajes negativos o positivos, se da la acumulación de portadores mayoritarios dependiendo el dopaje. Si es tipo p, necesitaremos aplicar voltaje negativo y si es tipo n se requiere voltaje positivo. Figura 2-3.

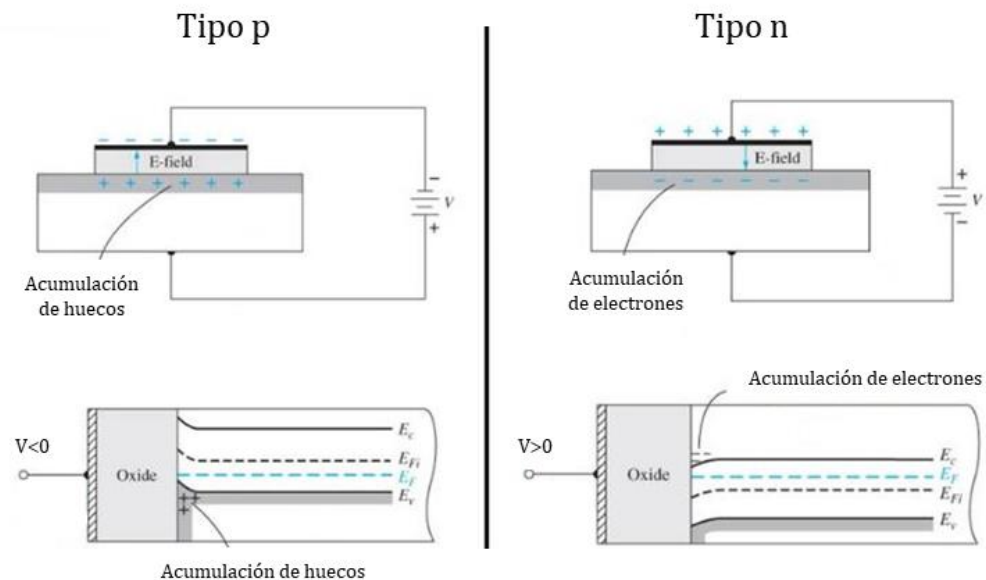


Figura 2-3. Estructura y diagrama de bandas de MOS ideal en condición de acumulación para semiconductor tipo p y n.

La **condición de agotamiento** aleja los portadores mayoritarios de la interfase óxido-semiconductor. Figura 2-4.

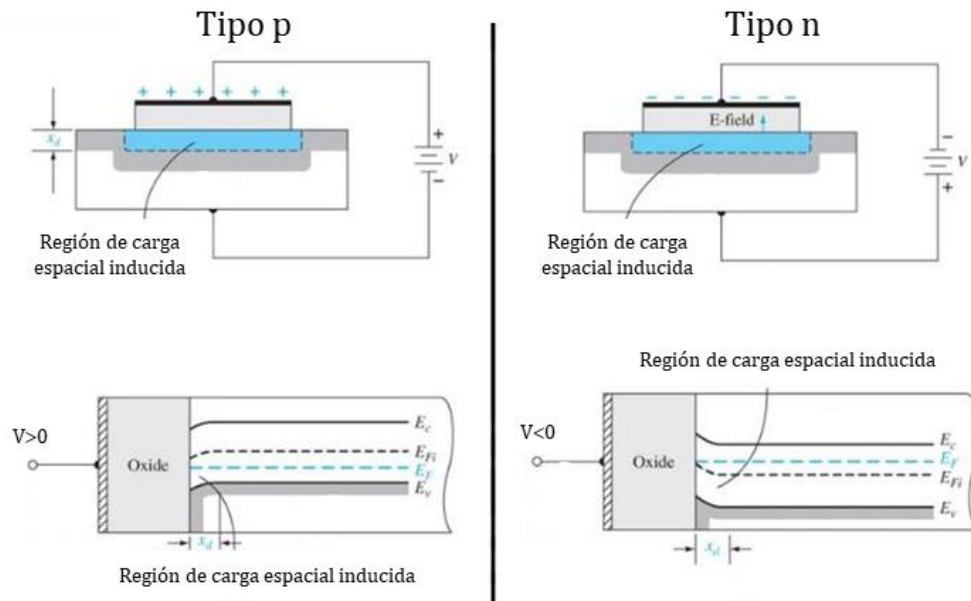


Figura 2-4. Estructura y diagrama de bandas de MOS ideal en condición de agotamiento para semiconductor tipo p y n.

Si continuamos aumentando el voltaje logramos llegar a la **condición de inversión**, por lo que se atraen los portadores minoritarios [28]. Figura 2-5.

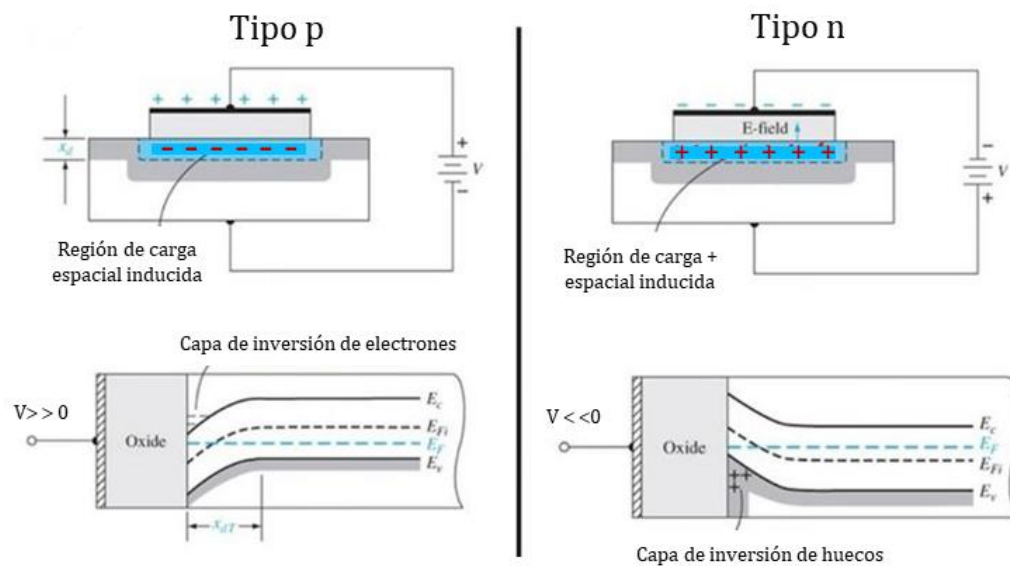


Figura 2-5. Estructura y diagrama de bandas de MOS ideal en condición de inversión para semiconductor tipo p y n.

Características Capacitancia-Voltaje

Una gran cantidad de información del dispositivo MOS y de la interfaz oxido-semiconductor se puede obtener de las características capacitancia-voltaje del dispositivo. La capacitancia del dispositivo está dada por:

$$C = dQ/dV$$

Donde dQ es la magnitud del cambio en carga de uno de los platos en función del cambio en voltaje dV a través del capacitor [28].

En la Figura 2-6 se muestra la curva típica ideal C-V que muestra los tres modos: acumulación, agotamiento, inversión a alta y baja frecuencia para semiconductor tipo p [27].

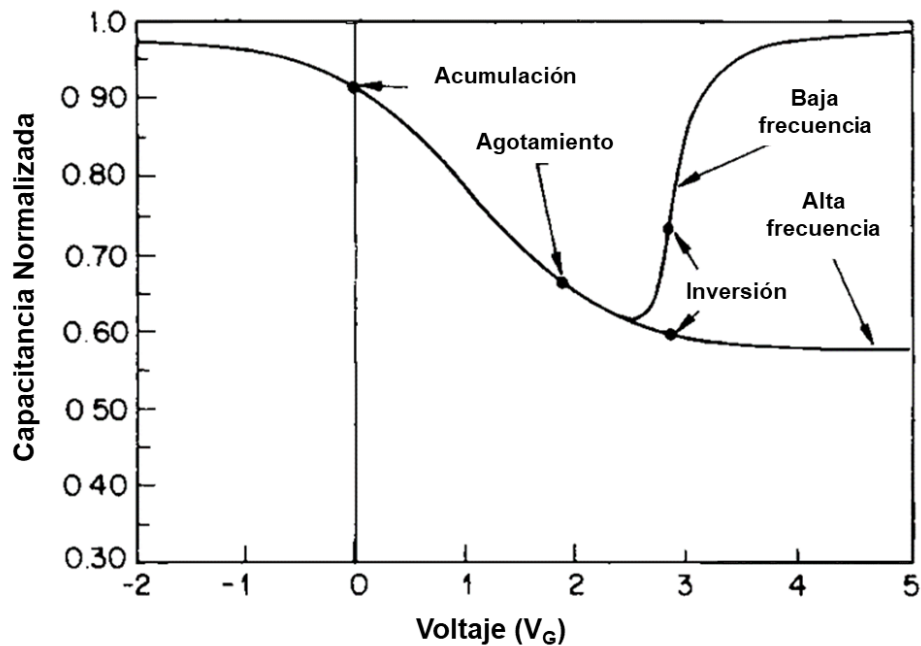


Figura 2-6. Curva C-V de los modos de operación de MOS tipo p.

2.1.2 Memorias Semiconductoras

Existe una amplia variedad de memorias de semiconductores las cuales se clasifican principalmente en volátiles y no-volátiles como lo muestra la Figura 2-7. En el lado derecho de la figura vemos la categoría de las no-volátiles las cuales son de nuestro interés en este estudio, tenemos 6 subcategorías y una de ellas son las memorias emergentes donde se encuentran las RRAM. Estas memorias prometen almacenar más información a un menor costo que los dispositivos comúnmente utilizados en cámaras digitales, celulares y reproductores de música más populares [8].

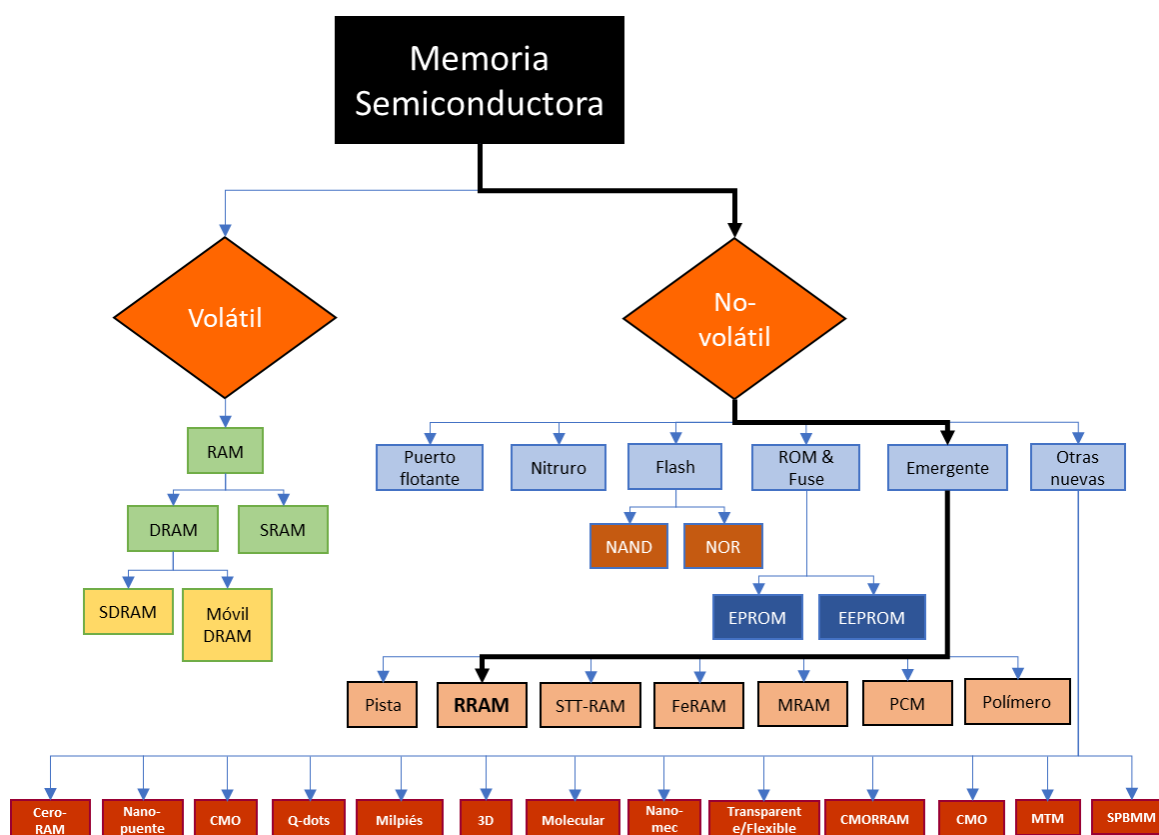


Figura 2-7. Clasificación de Memorias de Semiconductores [8].

En los años recientes las memorias resistivas de acceso aleatorio (RRAM) han sido estudiadas debido a su estructura simple, su alta velocidad, su voltaje de operación bajo y potencial escalable más allá de los 10nm [29] [30]. Las memorias cambian de un estado de baja resistencia a alta resistencia con corriente directa, el voltaje o los pulsos de voltaje y los cambios en la resistencia son utilizados para almacenar información; su desarrollo ha tenido un progreso importante, sin embargo, el entendimiento de los mecanismos de

conducción y su estabilidad es aún limitado. Los efectos de las memorias resistivas se han observado en muchos óxidos incluyendo el SiO_x [31], del cual se tiene un interés en particular debido a que es compatible con la tecnología CMOS. El SiO_x ha sido estudiado en varios tipos de estructuras como metal-óxido-semiconductor y electrodo-óxido-electrodo [32]. El Poly-Si ha sido utilizado como electrodo y la película de SiO_x ha presentado un comportamiento unipolar [33]. En cambio, otras estructuras han utilizado metales como oro y molibdeno presentando comportamientos bipolares [34].

Los NC's de Si también se han utilizado en memorias no volátiles [35]. Estructuras en el rango de los 40 nm depositadas por sputtering han sido estudiadas en su comportamiento interno como memorias resistivas de SiO_x para entender el cambio de un estado de alta resistividad a uno de baja resistividad y viceversa. La constante dieléctrica mayor a 3.9 nos indica un SiO_x no estequiométrico y a menor cantidad de oxígeno esta aumenta hasta 6.5. El funcionamiento de dichas memorias está en los voltajes de 0 a 8 V, en voltajes bajos menores a 2 V el mecanismo de transporte de carga es de tipo óhmico y a voltajes mayores a 2 V el mecanismo de transporte de carga es el de Poole-Frenkel. El SiO_x sigue un comportamiento similar a un filamento resistivo, más que a uno de tipo interfaz [36].

Otros dispositivos creados por co-sputtering de SiO_2 y Si, donde por medio de análisis de TEM llegaron a la conclusión de que los caminos conductivos o filamentos están formados por una estructura de vacantes de oxígeno, nanocristales y nanopartículas de silicio. La combinación de un campo eléctrico y calor controla la distribución de las vacantes de oxígeno, lo que provoca un cambio en la resistencia del dispositivo hasta de 4 órdenes de magnitud o más. La Figura 2-8 nos muestra los dos estados posibles y la configuración de los materiales dentro de la estructura. En el inciso a) observamos las flechas en el sentido del movimiento de los iones de oxígeno cuando se aplica un voltaje positivo y por otro lado, las vacantes de oxígeno se posicionan en la interfaz con el sustrato dentro de una matriz no estequiométrica de SiO_x , formando un camino conductivo. En el inciso b) tenemos el camino de conducción formado para una baja resistividad. El proceso de reinicio se logra aplicando calor y un voltaje negativo; las corrientes de programación pueden ser menores a 2 μA y los tiempos de transición en escala de nanosegundos [37].

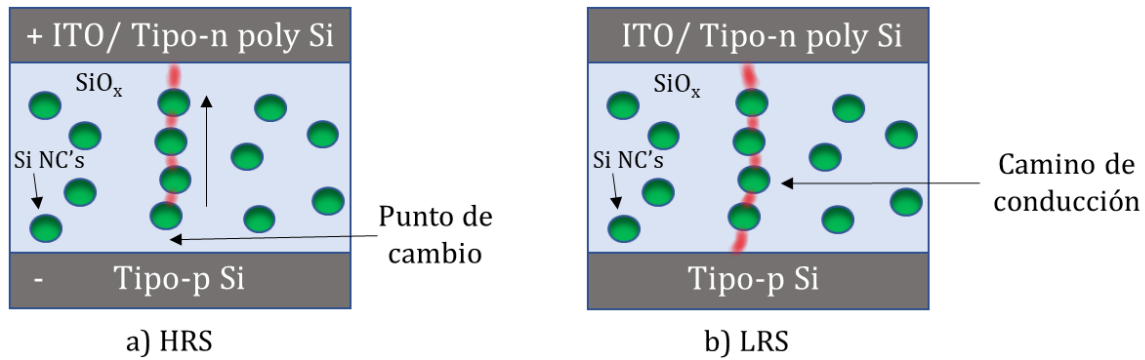


Figura 2-8. Estructuras en estado de alta resistividad a) y estado de baja resistividad b).

2.1.3 Sensores

Los sensores monitorean una cantidad física o química mediante el cambio de una señal eléctrica, la palabra detector o transductor son sinónimos. Los sensores han tenido un desarrollo lento en el área de dispositivos semiconductores, pero tienen una demanda creciente en áreas de seguridad, de control ambiental, mejora a la salud y se espera que tengan una mayor demanda en el futuro. En este tipo de sensores las entradas y salidas son señales eléctricas. La medición es una propiedad o condición que deberá ser detectada por el sensor y se pueden agrupar de la siguiente manera: térmico, mecánico, magnético, químico u óptico como lo muestra la Figura 2-9 [38].

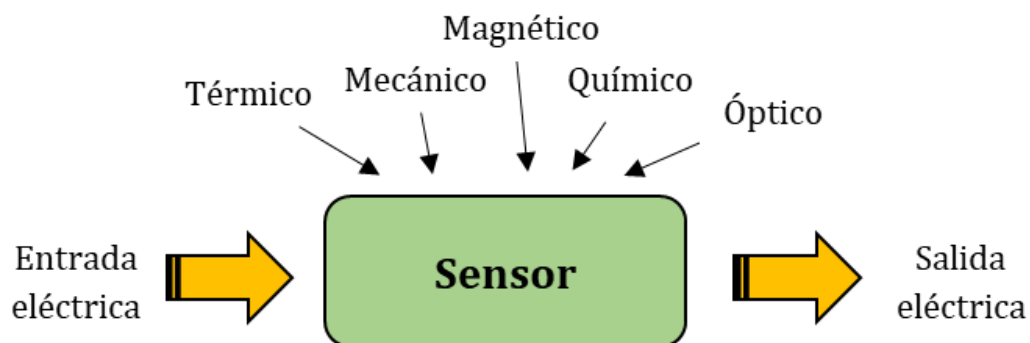


Figura 2-9. Sensores de semiconductor.

Las estructuras Metal-Óxido-Semiconductor con NC's de silicio se han estudiado activamente para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas en las últimas décadas [39] [40]. Los procesos de formación de NC's de silicio son compatibles con la tecnología microelectrónica actual, que además de los sensores los hace posibles candidatos en dispositivos de memoria no volátiles de puerta flotante [41] emisores de luz basados en Si

[42] [43], celdas solares de "tercera generación" [44] y para medición de dosis de radiación ionizante [45] [46]. Las películas delgadas de SiO_x que contienen NC's de Si amorfo y/o cristalinos son prometedoras para su uso en dispositivos optoelectrónicos debido a los efectos cuánticos en los NC's. Las propiedades eléctricas y optoelectrónicas de las estructuras MIS con NC's dependen en gran medida del tamaño de las nanopartículas de Si, así como de las propiedades estructurales y dieléctricas del medio circundante.

Los diodos semiconductores se han utilizado ampliamente como sensores de luz ultravioleta (UV). Los fotodiodos de silicio mejorados son dispositivos bien establecidos para la detección de UV [47], aunque tienen el inconveniente de responder a la radiación de baja energía; como el intervalo de banda de Si es ~ 1.1 eV, estos fotodiodos requieren filtros para bloquear los fotones infrarrojos y visibles. Sheng et al. han publicado resultados para detectores UV (ciegos a luz visible) a base de Si que utiliza luminóforo de desplazamiento descendente, que absorbe en el rango de 250-360 nm y emite a ~ 610 nm [48]. Recientemente, se han estudiado varios semiconductores de banda ancha (p. Ej., > 3.1 eV) para detectores UV ciegos a luz visible. Algunos materiales de interés son $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con una composición que varía entre GaN y AlN [49], NiO [50], ZnO [51] y Ga_2O_3 [52]. La combinación de p-NiO y n-ZnO se ha utilizado para la fabricación de fotodiodos transparentes [51] [53]. Las nanopartículas de ZnO distribuidas uniformemente en la superficie de la diatomita han demostrado una fuerte mejora de los coeficientes de absorción y dispersión en el rango de longitud de onda de 300-450 nm [54] [55]. Ga_2O_3 tiene un intervalo de banda cercano a 5 eV, lo que hace que este material sea adecuado para un detector solar ciego, con un límite inferior a 280 nm [56] [57] [58].

También se ha estudiado la fotorespuesta de estructuras MOS con NC's de silicio [59]. Los fotodiodos MOS son atractivos porque pueden fabricarse utilizando procesos estándar para microelectrónica; sin embargo, cuando se consideran para la detección UV, los diodos presentan un inconveniente debido a que su fotosensibilidad está en la región visible. Recientemente se ha informado de una estructura MOS con sensibilidad máxima en la región UV [60].

Estructuras de SiO_x con NC's obtenidas por métodos como LPCVD, han demostrado ser fotosensibles a luz UV, esta característica se demostró por medio de mediciones a la fotoluminiscencia (PL), donde la luz UV-Blue alcanza el sustrato produciendo fotocorriente gracias a los NC's [61]. La temperatura utilizada para lograr los

NC's es de 1100 °C y la tecnología utilizada es económica. Su funcionamiento es similar al de las celdas solares, cuando es irradiado con luz, los fotones absorbidos generan una fotocorriente proporcional a la radiación recibida. Los NC's se encuentran en una matriz de dióxido de silicio (SiO_2) no estequiométrico, estos cristales tienen la propiedad de absorber radiación UV < 250 nm y la reemiten como luz roja por luminiscencia logrando así una mayor sensibilidad [62].

Otros tipos de nanoestructuras como nanocables de SiO_x con contactos de indio son materiales prometedores para sensores de foto detección en el rango de los 700nm, su caracterización por medio de SEM, TEM y EDS demostraron que se obtiene seis veces mayor conducción de la corriente en polarización inversa de -4 a -1.5 V que con las películas delgadas de SiO_x [63].

2.2 Procesos tecnológicos

2.2.1 Procesos de limpieza

El proceso de limpieza para las obleas de silicio no es sencillo debido a que son muy frágiles, se pueden rayar fácilmente, así como contaminar con partículas del aire. Sin embargo, las técnicas de limpieza son necesarias para eliminar impurezas de la superficie donde posteriormente se realizará un depósito y por ende se espera obtener una buena película compuesta de material en el rango de los nanómetros sin contaminación.

2.2.1.1 Limpieza química

Antes de utilizar las obleas, estas se deben limpiar químicamente para remover partículas de la superficie como impurezas orgánicas, iónicas o metálicas. También se puede eliminar el óxido usando una solución de ácido fluorhídrico. El proceso de limpieza típico se presenta a continuación

Tabla 1. Limpieza de obleas de silicio [64].

Procedimiento	
A. Eliminación de solventes	
1. Sumergir en tricloroetileno hirviendo por 3 minutos.	
2. Sumergir en acetona hirviendo por 3 minutos.	
3. Sumergir en alcohol metilo hirviendo por 3 minutos.	
4. Lavar en agua desionizada (DI) por 3 minutos.	
B. Eliminación de contaminación por residuos orgánicos/iónicos	
1. Sumergir en una solución de (5:1:1) de $H_2O-NH_4OH-H_2O_2$, a temperatura de 75-80°C y sostener por 10 minutos.	
2. Sofocar la solución bajo agua DI corriendo por 1 minuto.	
3. Lavar en agua DI por 5 minutos.	
C. Eliminación de óxido	
1. Sumergir en una solución (1:50) de $HF-H_2O$ por 15 segundos.	
2. Lavar en agua DI corriendo y agitando por 30 segundos.	
D. Limpieza de metales pesados	
1. Sumergir en una solución de (6:1:1) de $H_2O-HCl-H_2O_2$, a temperatura de 75-80°C por 10 minutos.	
2. Sofocar la solución bajo agua DI corriendo por 1 minuto.	
3. Lavar en agua DI corriendo por 20 minutos.	

El agua desionizada (DI) es muy importante en los procesos de fabricación de microelectrónica ya que su resistividad a los 25°C es de 18.3 Mohm-cm, contiene menos de 1.2 colonias de bacterias por mililitro y las partículas no son mayores a 0.25 μm [64].

2.2.2 Técnicas de deposición

Las técnicas de deposición son un proceso termodinámico en el cual un gas se transforma en un sólido, es usado para depositar películas delgadas de varios materiales sobre varias superficies. La deposición libera energía y es un cambio de fase exotérmico.

Los procesos de fabricación de películas delgadas se pueden clasificar principalmente en procesos de Deposición Física de Vapor (PVD - Physical Vapor Deposition) y procesos de Deposición Química de Vapor (CVD - Chemical Vapor Deposition). En los procesos PVD únicamente se intercambia energía por mecanismos meramente físicos sin la intervención de una reacción, mientras que en los procesos CVD se obtiene un depósito por medio del producto de una reacción química.

Entre los procesos PVD estudiados en este proyecto se encuentran: la evaporación térmica y la erosión iónica.

2.2.2.1 Evaporación térmica

Es una de las técnicas más antiguas, pero eficientes para depositar un material conductor generalmente de tipo metálico como Al y Au comúnmente usados en contactos; el metal se calienta al punto de fusión (pasa al estado de vapor) para luego formar una capa delgada sobre la oblea. El sistema está compuesto de una cámara de vacío y un sistema de alto vacío conformado por una bomba mecánica que alcanza niveles de 1×10^{-3} Torr, una bomba turbo molecular que puede llegar a 1×10^{-7} Torr, válvulas, medidores de presión, indicadores de tasa de depósito, corriente, voltaje y otra instrumentación como campana de vidrio y microbalanza de cuarzo (Figura 2-10). Algunos ejemplos de estos sistemas de evaporación térmica son: evaporación por filamento, evaporación por haz de electrones y evaporación por destello [64]. En esta investigación el SiO_x fue depositado utilizando la técnica de evaporación por filamento de tungsteno, al cual se le hace pasar una cantidad de corriente hasta llegar al punto en que el material colocado sobre el filamento se funde, cada material tiene un punto de fusión y una tasa de evaporación, esta última es controlada por la microbalanza de cuarzo.

La teoría del crecimiento de películas de oro y plata por medio de evaporación fue establecida por Pashley, gracias al uso del microscopio electrónico. En dicho proceso, se pueden resaltar cuatro etapas: **a) nucleación**, un cierto número de átomos o moléculas se condensan sobre el sustrato; estos núcleos pueden considerarse las unidades discretas

tridimensionales más pequeñas las cuales forman una distribución uniforme de pequeñas islas, **b) crecimiento y coalescencia de los núcleos**, corresponde a la fusión de dichas islas que crecen hasta unirse unas con otras, **c) formación de canales**, las islas crecen hasta que se forman canales donde aún permanece sustrato descubierto. Finalmente, el depósito continúa hasta llegar a **d) formación de la película continua** [65].

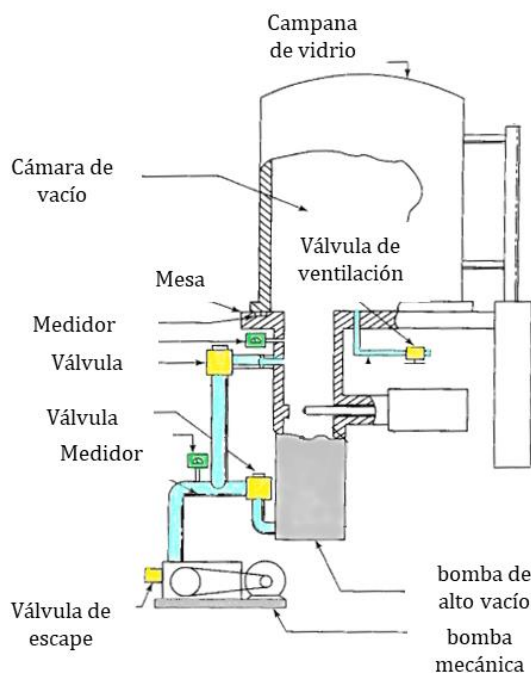


Figura 2-10. Sistema de evaporación térmica [64].

En la Figura 2-11 se muestran las imágenes tomadas en microscopio electrónico de las etapas del crecimiento de una película de oro obtenidas por Pashley en 1964.

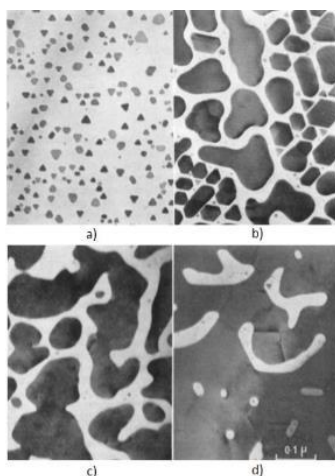


Figura 2-11. Secuencia de micrografías del crecimiento de una película de oro depositada sobre MoS₂ a 400°C [65].

La tasa de evaporación (Γ_e) es la cantidad de moléculas por unidad de área por unidad de tiempo y su fórmula es la siguiente:

$$\Gamma_e = 5.84 \times 10^{-2} (M/T)^{1/2} P_e \frac{g}{cm^2 \cdot s}$$

Donde:

Γ_e = tasa de evaporación de la masa

P_e = presión de vapor del material (en torr)

M = peso molecular

T = temperatura

A una presión de 10^{-2} torr, un valor típico de Γ_e para elementos como metales, aislantes y semiconductores es de aproximadamente 10^{-4} gramos cm^2 por segundo del área del material evaporado. La variable clave que influye en la tasa de evaporación es la temperatura, ya que tiene un profundo efecto sobre las presiones de vapor de equilibrio [66].

2.2.2.2 Erosión iónica (sputtering)

La técnica de erosión iónica se logra al bombardear el objetivo (target) o material a depositar con iones energéticos, típicamente de Argón (Ar^+). Los átomos en la superficie del objetivo son desprendidos y transportados al sustrato polarizado positivamente (ánodo), donde ocurre la deposición (Figura 2-12). Materiales eléctricamente conductivos como el Al, W y Ti pueden ser depositados utilizando fuente de poder de corriente directa (DC); en el caso de materiales semiconductores y dieléctricos como el dióxido de silicio (elemento de interés en este estudio de doctorado) se requiere de una fuente de radio frecuencia (RF). El magnetrón es un dispositivo que transforma la energía eléctrica en energía de ondas electromagnéticas, el campo magnético mantiene al plasma cerca del blanco, de esta manera produce menos daños sobre la película depositada. En la erosión iónica, hay un límite de energía que debe ser excedido antes de que la erosión ocurra. El rendimiento representa el número de átomos liberados por la fuente por cada átomo incidente, e incrementa rápidamente con la energía de los iones incidentes. El sistema es operado con la suficiente energía para lograr rendimiento de al menos una unidad [64]. Algunas de las ventajas del sputtering son su excelente uniformidad de capa y recubrimientos con poca rugosidad.

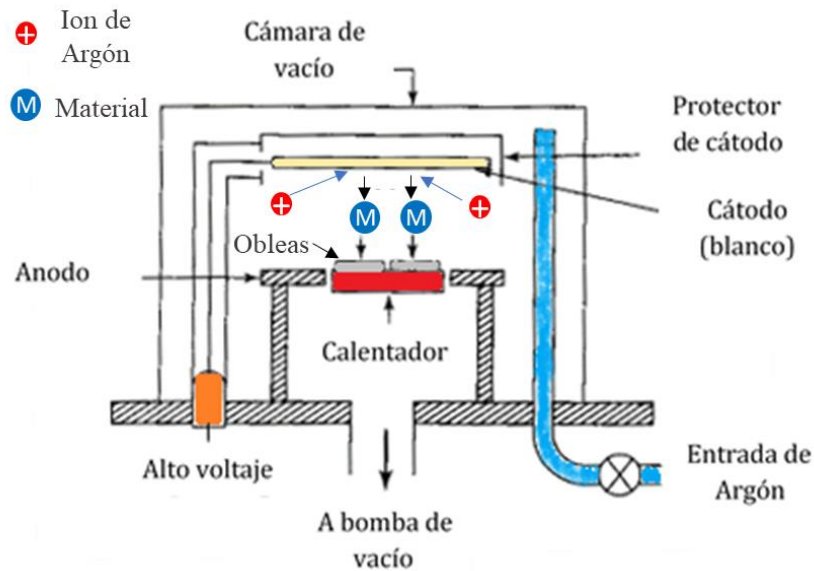


Figura 2-12. Sistema de erosión iónica [67].

La deposición por sputtering debe cumplir las siguientes condiciones:

- ✓ Un buen vacío este es $< 10^{-5}$ Torr
- ✓ Un ambiente de baja presión de gas donde las partículas pulverizadas son transportadas del blanco al sustrato $< 5 \times 10^{-3}$ Torr
- ✓ Un gas a mayor presión donde las colisiones y la termalización de las partículas expulsadas se lleve a cabo, se recomienda una presión de trabajo entre $5-50 \times 10^{-3}$ Torr para obtener el depósito [67].

Gracias a los trabajos de Guntherschulze en la década de 1920 y 30's y de Wehner y sus compañeros de trabajo en los años 50's y 60's, un gran número de efectos en el proceso de transferencia de energía fueron explicados:

1. El rendimiento de sputtering depende de la masa de la partícula que erosiona, así como su energía.
2. El rendimiento es sensible al ángulo de incidencia de la partícula de erosión.
3. Hay un "umbral de energía" por debajo del cual no ocurre el proceso.
4. Muchos átomos erosionados tienen energías cinéticas mucho más altas que aquellos de los átomos evaporados térmicamente.

5. Los átomos expulsados de un solo cristal tienden a ser expulsados a lo largo de las direcciones de los planos en el cristal.
6. En un material policristalino algunos planos cristalográficos son erosionados más rápido que otros.
7. Los rendimientos de sputtering disminuyen a energías muy altas porque los iones pierden gran parte de su energía muy por debajo de la superficie.
8. El rendimiento es bastante insensible a la temperatura del objetivo de erosión.
9. No hay erosión por electrones, incluso a muy alta temperatura.
10. La emisión secundaria de electrones por bombardeo de iones es baja.

Los efectos de la erosión sobre una superficie se pueden clasificar de la siguiente manera: a) Efectos rápidos ($<10^{-12}$ seg), por ejemplo: colisiones, erosión física, reflejo de la superficie; b) Efectos de enfriamiento ($>10^{-12}$ a $<10^{-10}$ seg), por ejemplo, picos térmicos a lo largo de las cascadas de colisión; c) Efectos retardados ($>10^{-10}$ segundos a años), por ejemplo: difusión, segregación; d) Efectos persistentes, por ejemplo: incorporación de gas [67].

Thornton en el año de 1975 estableció un modelo estudiando el efecto de la temperatura y la tasa de deposición en un depósito de Cu por sputtering. En sus resultados concluyó que variando la presión de trabajo y la temperatura del sustrato se llegan a formar cuatro regiones, las cuales se representan en la Figura 2-13.

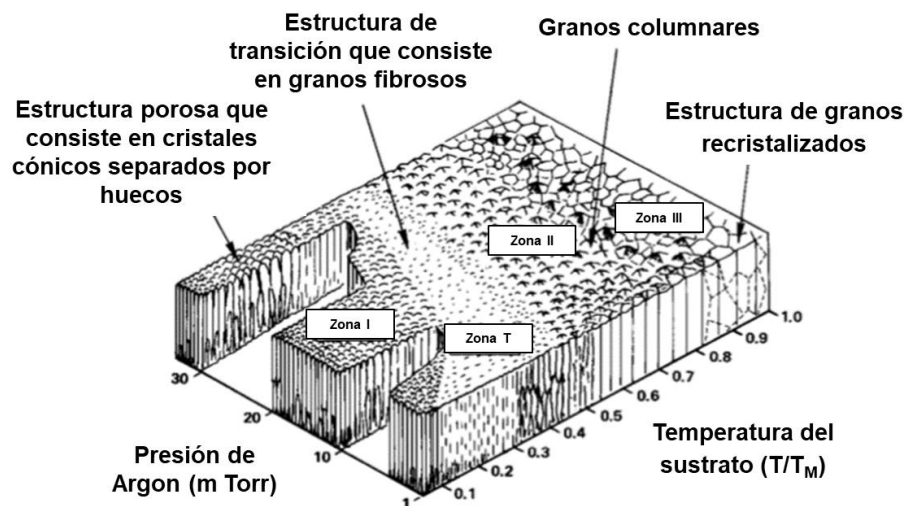


Figura 2-13. Diagrama de Thornton de las cuatro regiones de crecimiento de una película delgada de Cu por sputtering [68].

El diagrama de la figura 2-13 relaciona la presión de Ar y la temperatura del material (T/T_M) con el tipo de crecimiento de la película. T_M es la temperatura de fusión del material y T es la temperatura del sustrato en °K [68].

Zona I: para una temperatura baja en el sustrato, predomina una estructura porosa que consiste en cristales cónicos separados por huecos. Además, podemos observar que a ciertas presiones no hay depósito.

Zona T: estructura de transición que consiste en granos fibrosos densamente empaquetados que se logran debido a un ligero aumento de la temperatura.

Zona II: a temperaturas de 0.5 y 0.8 (T/T_M) se da la formación de granos columnares.

Zona III: arriba de 0.8 (T/T_M) en temperatura la estructura que se forma es de granos recristalizados.

Plasma en sistemas DC y RF

Los plasmas son gases débilmente ionizados que consisten en una colección de electrones, iones y especies atómicas y moleculares neutras. Microscópicamente los iones positivos golpean el cátodo (electrodo con potencial negativo) y expulsan físicamente o pulverizan los átomos objetivo a través de la transferencia de energía, estos átomos entran y pasan a través de la región de descarga para eventualmente depositarse en la película en crecimiento como lo muestra la Figura 2-14. Un objetivo con una resistividad superior a los $10^6 \Omega\text{-cm}$ no puede ser bombardeado en un sistema de corriente directa (DC). Las frecuencias empleadas en un sistema RF varían entre 5-30 MHz. Sin embargo, la frecuencia de 13.56 MHz es la más utilizada. Los voltajes pico a pico de 1 kV, las densidades de corriente de 1mA/cm^2 , las densidades de electrones que van de $10^9\text{-}10^{11} \text{ cm}^{-3}$ y las presiones de descarga de 0.5-10 mTorr son comunes [69].

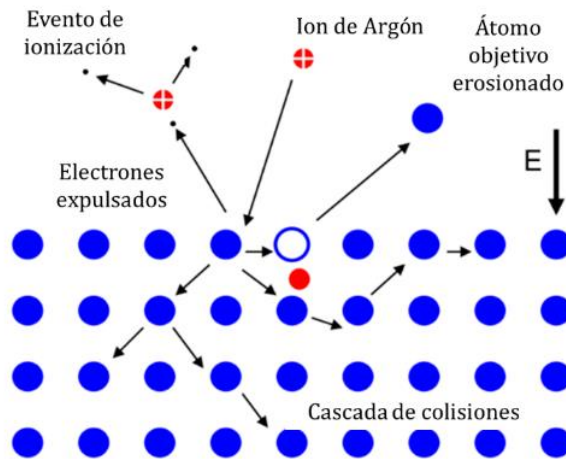


Figura 2-14. Mecanismo de erosión iónica por medio de argón dentro de la cámara de depósito [70].

2.2.3 Técnicas de recocido térmico

2.2.3.1 Recocido térmico en horno de resistencias

El proceso de recocido térmico en horno de resistencias se utiliza con el objetivo de modificar una estructura o incluso para crecer una capa de óxido. Este sistema está compuesto de un área que se calienta con resistencias recubiertas de alúmina, las cuales transfieren el calor a un tubo de cuarzo, el cual está conectado a una bomba de vacío por un extremo y por el otro tiene la entrada de gases. Este tipo de hornos pueden alcanzar temperaturas de hasta 1200 °C y su rampa de calentamiento es de 20 °C por minuto (Figura 2-15).



Figura 2-15. Sistema de recocido térmico por resistencias

2.2.3.2 Recocido térmico rápido (RTA)

Este proceso se conoce como Rapid Thermal Annealing (RTA) y además de eliminar el daño causado en la implantación, se utiliza para activar eléctricamente impurezas que fueron implantadas. Este sistema de la Figura 2-16 utiliza lámparas de alta intensidad para calentar las obleas rápidamente a la temperatura deseada (por ejemplo 950-1050 °C) en un tiempo muy corto. Las rampas de temperatura pueden ser de 50 °C/seg o más [64].



Figura 2-16. Sistema RTA [71].

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Óptica

Las técnicas de caracterización óptica nos ayudan a determinar el tipo de material depositado y en el caso de la elipsometría también podemos conocer el espesor. Una de las principales ventajas radica en que las muestras no requieren de una preparación para ser caracterizadas y tampoco sufren de algún daño.

2.3.1.1 Elipsometría de ángulo variable (VASE-Variable angle spectroscopic ellipsometry)

Debido a los avances recientes en tecnología informática, la técnica de elipsometría espectroscópica se ha desarrollado rápidamente y como resultado, el área de aplicación también se ha expandido drásticamente; el proceso de diagnóstico, incluido el crecimiento de película delgada se puede realizar en tiempo real empleando luz como una sonda de medición.

La elipsometría es una técnica de medición óptica que caracteriza la reflexión de la luz (o transmisión) de las muestras. La característica clave es que mide el cambio en la luz polarizada tras la reflexión de la luz en una muestra (o transmisión de luz por una muestra). El nombre "elipsometría" proviene del hecho de que la luz polarizada a menudo se vuelve "elíptica" a la reflexión de la luz. Esta técnica mide dos valores, estos representan la relación de amplitudes (Ψ) y diferencia de fase (Δ) entre las ondas de luz conocidas como p- y s-polarizadas (Figura 2-17). En la elipsometría espectroscópica, los espectros se miden cambiando la longitud de onda de la luz. En general, se realiza en la región ultravioleta/visible, pero en la región infrarroja también se ha realizado ampliamente [72].

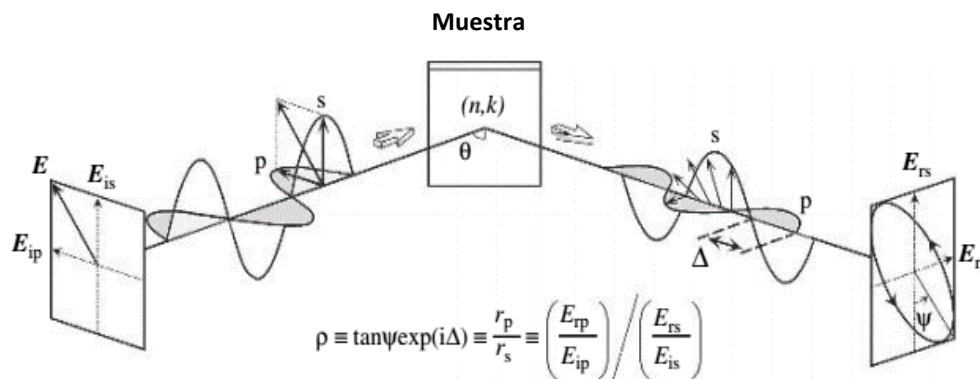


Figura 2-17. Técnica de medición óptica: "elipsometría" [72].

Dicha técnica presenta algunas ventajas y desventajas que debemos considerar al momento de hacer uso de ella, las cuales están descritas en la tabla 2.

Tabla 2. Ventajas y desventajas de elipsometría

Ventajas	Desventajas
- Alta precisión (sensibilidad de grosor: $\sim 0.1 \text{ \AA}$). - Medición no destructiva y rápida. - Amplia área de aplicación. - Diversas caracterizaciones que incluyen constantes ópticas y espesores de película. - El monitoreo en tiempo real es posible.	- Necesidad de un modelo óptico en el análisis de datos (caracterización indirecta). - El análisis de datos tiende a ser complicado. - Baja resolución espacial (tamaño de punto: varios mm). - Dificultad en la caracterización de coeficientes de absorción bajos $<100 \text{ cm}^{-1}$.

Un **dieléctrico** es un material con baja conductividad eléctrica el cual tiene la propiedad de formar dipolos eléctricos en su interior. Bajo la acción de un campo eléctrico las cargas no pueden moverse libremente ya que los átomos, están unidos por una unión química muy fuerte, pero estas distribuciones espaciales de cargas positivas y negativas se modifican ligeramente y se separan en regiones que son más positivas y negativas eléctricamente. La polarización más importante para la caracterización de semiconductores es la polarización eléctrica (Figura 2-18).

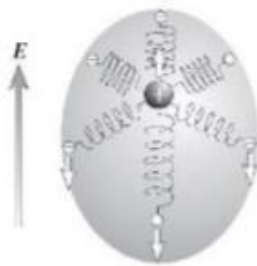


Figura 2-18. Polarización eléctrica [72].

Este tipo de polarización ocurre cuando los campos eléctricos distorsionan las posiciones de los electrones y el núcleo en direcciones opuestas. La magnitud de la polarización que se genera dentro de un dieléctrico se le llama **constante dieléctrica**:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_0}$$

Donde la constante dieléctrica (ϵ) es el cociente de la permitividad dieléctrica del medio (ϵ_p) entre la permitividad en el vacío (ϵ_0).

Los dipolos eléctricos inducidos dentro del dieléctrico varían con el tiempo, y el campo externo acelera continuamente las cargas de estos dipolos. Los dipolos eléctricos desaparecen cuando el campo eléctrico externo sea igual a 0 y los campos creados por el dipolo se conviertan en círculos cerrados. La velocidad de propagación de la luz disminuye en un medio que tiene un alto índice de refracción, es decir, el fenómeno de la radiación secuencial de la luz del dipolo eléctrico baja la velocidad de propagación de luz.

$$N \equiv n - ik$$

Donde:

N = *índice de refracción complejo,*

n = *índice de refracción,*

i = *número imaginario,*

k = *coeficiente de extinción.*

Cuando la función dieléctrica de una muestra no es conocida, se necesita modelar. La Figura 2-19, nos muestra los modelos de función dieléctrica frecuentemente utilizados en análisis por elipsometría. Existen muchos modelos, por lo que necesitamos seleccionar el modelo óptico apropiado a las propiedades de la muestra: el modelo de Lorentz se utiliza para materiales con polarización eléctrica en la región UV/visible, el modelo Sellmeier y Cauchy para aislantes, el modelo Tauc-Lorentz para materiales amorfos y modelo Drude para metales. El modelo HOA (Harmonic Oscillator Approximation) y MDF (Model Dielectric Function) para semiconductores cristalinos; existe otro modelo utilizado para materiales compuestos que tienen diferentes fases el cual se conoce como EMA (Effective Medium Approximation).

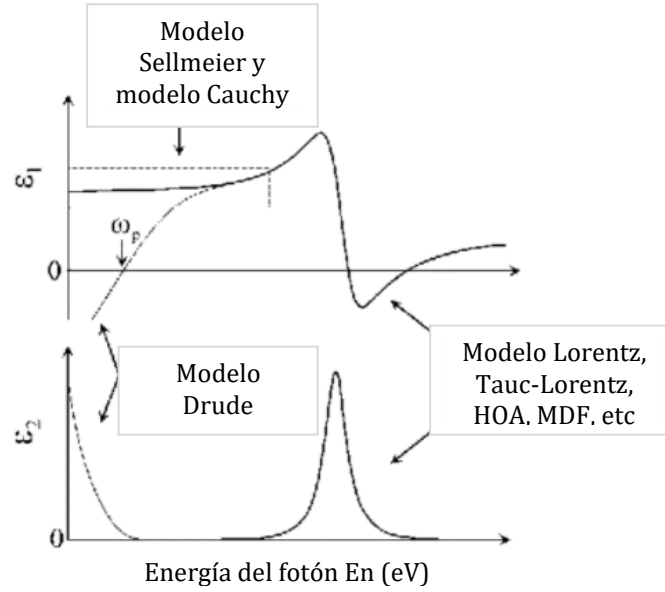


Figura 2-19. Modelos de función dieléctrica utilizados en elipsometría [72].

El modelo principal es el de Lorentz, de él se derivan los modelos Sellmeier y Cauchy. El modelo de Lorentz es un modelo clásico y en la polarización eléctrica que se muestra en la Figura 2-20, un electrón cargado negativamente está ligado al núcleo de un átomo con carga positiva por un resorte; si se enciende la luz, el campo eléctrico de la luz inducirá la polarización dieléctrica en la dirección x .

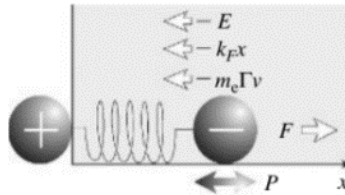


Figura 2-20. Modelo clásico de Lorentz.

El modelo de Lorentz supone que el electrón oscila en un fluido viscoso y que el núcleo atómico no se mueve debido a que su masa es más grande que la del electrón. Usando la segunda ley de Newton, el modelo físico que se muestra en la Figura 2-20 se expresa:

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} = \underbrace{-m_e \Gamma \frac{dx}{dt}}_{1)} - \underbrace{m_e \omega_0^2 x}_{2)} - \underbrace{e E_0 \exp(i\omega t)}_{3)}$$

Donde m_e es la masa del electrón y e su carga, el primer término 1) representa la fuerza del fluido viscoso, Γ es una constante proporcional de la fuerza viscosa, conocida

como el coeficiente de amortiguación. El segundo término 2) expresa que el electrón movido por el campo eléctrico de la luz se restaura de acuerdo con la ley de Hook $F = -K_f x$, y ω_0 muestra la frecuencia de resonancia del resorte ($\omega_0 = \sqrt{k_f/m_e}$). El último término 3) muestra la fuerza electrostática ($F = qE$).

Instrumentación y análisis de datos

Las herramientas principales para recopilar datos de elipsometría incluyen lo siguiente: fuente de luz, generador de polarización, muestra, analizador de polarización y detector. El generador y analizador de polarización están contruidos con componentes ópticos que manipulan la polarización: polarizadores, compensadores y moduladores de fase. Las configuraciones comunes del Elipsómetro incluyen: analizador giratorio (RA), polarizador giratorio (RP), compensador giratorio (RC) y modulación de fase (PM). La configuración RA se muestra en la Figura 12. Una fuente de luz produce luz no polarizada que luego se envía a través de un polarizador. El polarizador permite que pase la luz en una orientación de campo eléctrico preferida. El eje del polarizador está orientado entre los planos p y s, de modo que ambos llegan a la superficie de la muestra. La luz polarizada linealmente se refleja desde la superficie de la muestra, se polariza elípticamente y viaja a través de un polarizador de rotación continua (denominado analizador). La cantidad de luz que se deja pasar dependerá de la orientación del polarizador con respecto a la "elipse" del campo eléctrico proveniente de la muestra. El detector convierte la luz en señal electrónica para determinar la polarización reflejada. Esta información se compara con la polarización de entrada conocida para determinar el cambio de polarización causado por la reflexión de la muestra. Esta es la medida de elipsometría de Psi y Delta [73].

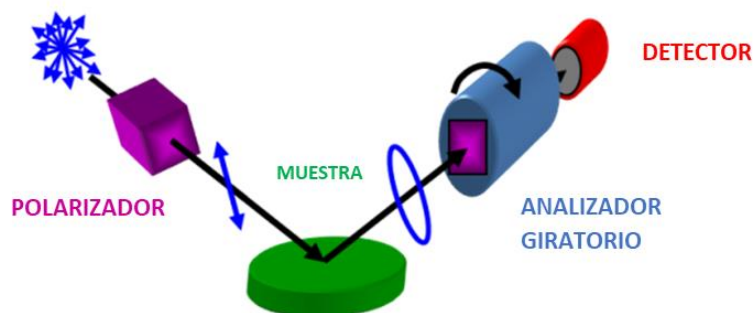


Figura 2-21. Elipsómetro con analizador rotatorio [73].

El procedimiento más comúnmente utilizado para encontrar las propiedades del material analizado por elipsometría es el que se muestra en la figura 2-22. Como primer paso se toman los datos de la muestra mediante las mediciones, enseguida se elige un modelo considerando el material al cual deseamos conocer sus características, se hace el ajuste entre modelo y muestra para finalmente tener los resultados. Se busca obtener la mejor coincidencia entre el modelo y nuestra medición, por medio de un estimador conocido como el error cuadrático medio (MSE, Medium Square Error), los parámetros desconocidos se varían hasta alcanzar el mínimo valor para MSE.

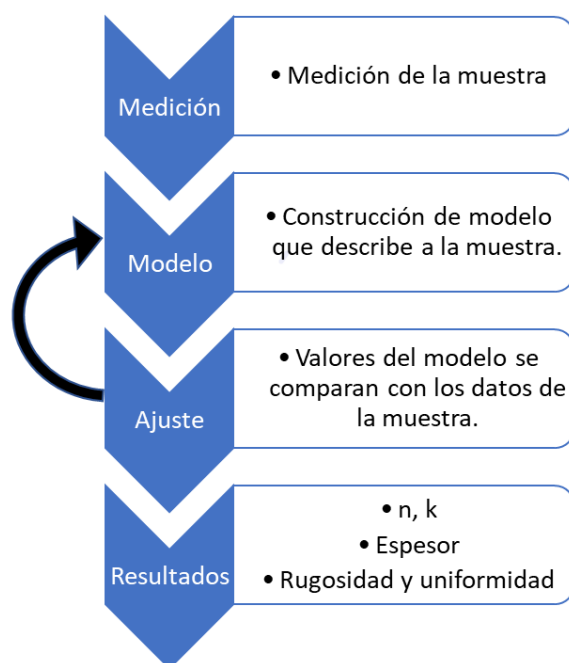


Figura 2-22. Diagrama de los pasos a seguir para el análisis de una muestra por elipsometría.

2.3.1.2 Espectroscopía Raman e infrarrojo (IR)

La espectroscopia Raman es una técnica de dispersión de luz que se utiliza para obtener el espectro de una muestra y determinar el material del que está compuesta; se puede decir que es un proceso en el que un fotón de luz interactúa con la materia para producir una radiación de diferentes longitudes de onda. La luz que se dispersa de una molécula tendrá varios componentes: Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes; la de tipo Rayleigh es la difundida con la misma energía que la fuente; la que se difunde con una frecuencia más baja que de la fuente es Stokes; y la radiación difundida de una más alta que de la fuente será la Anti-Stokes. En la espectroscopía de Raman, la excitación se realiza con

radiación cuya longitud de onda está muy alejada de la de las bandas de absorción de la muestra. En la Figura 2-23 se muestra un diagrama de los niveles de energía y las fuentes de radiación de la dispersión de Raman y Rayleigh.

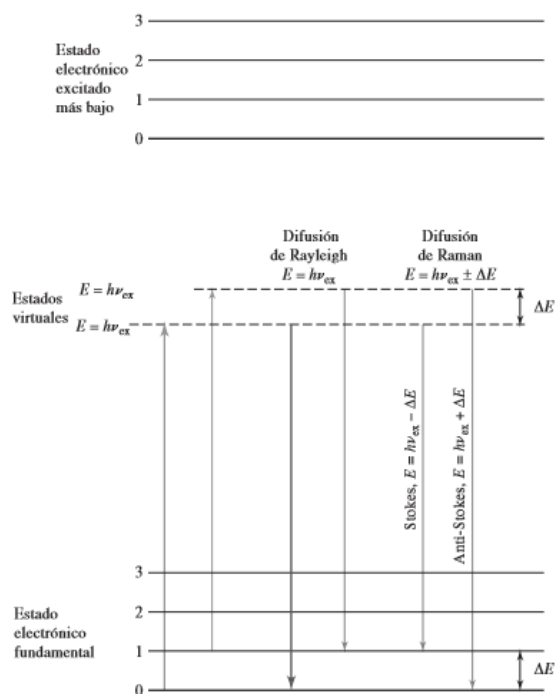


Figura 2-23. Origen de la dispersión Rayleigh y de Raman.

La absorción en el IR requiere que haya un cambio dipolar o en la distribución de carga durante la vibración, en cambio para la difusión Raman se requiere una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula, seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En esta forma distorsionada la molécula esta temporalmente polarizada, produce un dipolo inducido que desaparece con la relajación y reemisión.

El modo simétrico de una molécula por ejemplo H_2 , con dos átomos del mismo elemento es inactivo en IR porque no hay un momento dipolar, si no que oscilan en fase cuando se alejan o acercan y esto se detecta en Raman. Modo asimétrico, hay absorción en IR y no en Raman, en este caso se genera un momento dipolar debido a que tenemos átomos de diferentes materiales. Las moléculas con centro de simetría no tienen algo en común entre IR y RAMAN, se conoce como principio de exclusión mutua y son complementarias. Las

moléculas que no son centrosimétricas en muchos de los modos de vibración pueden ser activos tanto en Raman como IR [74].

2.3.2 Estructural

2.3.2.1 Difracción de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X es una herramienta usada para determinar la orientación cristalográfica y el tipo de estructura cristalina de las películas o sustratos. Cada tipo de onda electromagnética tiene una longitud de onda característica (λ), las que se encuentran en el rango de los rayos-X son del mismo tamaño que la mayoría de las distancias interatómicas, por lo que el tipo de difractograma nos puede indicar el material que se encuentra presente ya sea algún compuesto o elemento. Cuando una onda choca un objeto sólido, ésta rebota desde el objeto con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, como lo muestra la Figura 2-24.

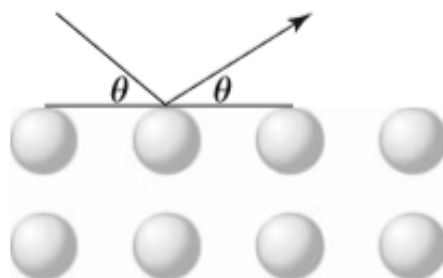


Figura 2-24. Rayos-x chocando en red cristalina

La Figura 2-25 describe la interacción de dos ondas en fase agregadas a través de la interferencia constructiva a) y dos ondas fuera de la fase canceladas a través de la interferencia destructiva b). En un equipo de difracción de rayos x, una fuente emite rayos-X a una muestra y un detector compila los rayos difractados. La fuente y el detector se mueven juntos a través de diferentes ángulos, pero siempre mantienen la misma relación “ángulo de incidencia igual al ángulo de reflexión” entre sí. Debido a que muchos átomos diferentes están presentes en la red cristalina, la mayoría de las ondas se cancelan.



Figura 2-25. Patrones de interferencia para rayos x: a) interferencia constructiva, b) interferencia destructiva.

La interferencia constructiva neta resulta sólo cuando **la ecuación de Bragg** se satisface.

$$N\lambda = 2d \text{ Sen } \theta$$

Dónde N es el orden de las reflexiones (tomadas para ser 1), λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d es el espacio interplanar y θ es el ángulo de incidencia. Los órdenes de reflexión más grandes que 1 son contabilizados por los índices de Miller. Los datos generados por un experimento de difracción de rayos X consisten en una medición de las lecturas de intensidad en el detector como una función del ángulo de incidencia. El ángulo es generalmente reportado como 2θ , debido a que la fuente y el detector están en un ángulo θ . Cuando no hay interferencia constructiva, no se detecta más que dispersión de fondo. En los valores 2θ en los cuales ocurre la interferencia constructiva, se detecta un nivel de radiación incrementado. Una típica lectura de difracción de rayos-X se muestra en la Figura 2-26.

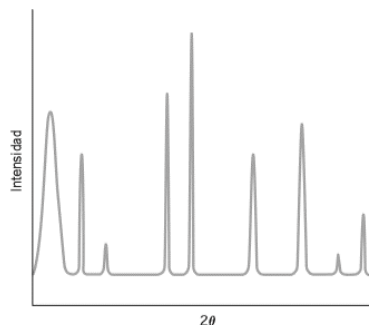


Figura 2-26. Difractograma de rayos-X de una muestra.

Cada pico en el difractograma corresponde a un plano diferente en el cristal. Muchos cálculos se pueden hacer usando difractogramas de rayos-X y la ecuación de Bragg. Si la longitud de onda de la fuente de los rayos X se conoce, entonces la ecuación de Bragg se

puede reordenar para determinar el espacio interplanar del plano correspondiente a cada pico.

$$d = \frac{N\lambda}{2 \text{ Sen } \theta}$$

Dado que las longitudes de onda de algunos rayos-X son aproximadamente iguales a la distancia entre planos de los átomos en sólidos cristalinos, pueden generarse picos de difracción reforzados de intensidad variable que se generan cuando un haz de rayos-X choca con un sólido cristalino. [75]

2.3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) se utiliza para medir características microscópicas como la identificación de fracturas, la microestructura para determinar forma, tamaño, densidad y la distribución de materiales metálicos; además es posible analizar semiconductores y bajo ciertas condiciones polímeros, aislantes y materia orgánica. La Figura 2-27 ilustra esquemáticamente los principios de su manejo [76]. Por otra parte, existen equipos de SEM que cuentan con un sistema EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectrometry) acoplado con un analizador multicanal computarizado (MCA) con la finalidad de obtener un análisis cuantitativo y cualitativo de una muestra [77].

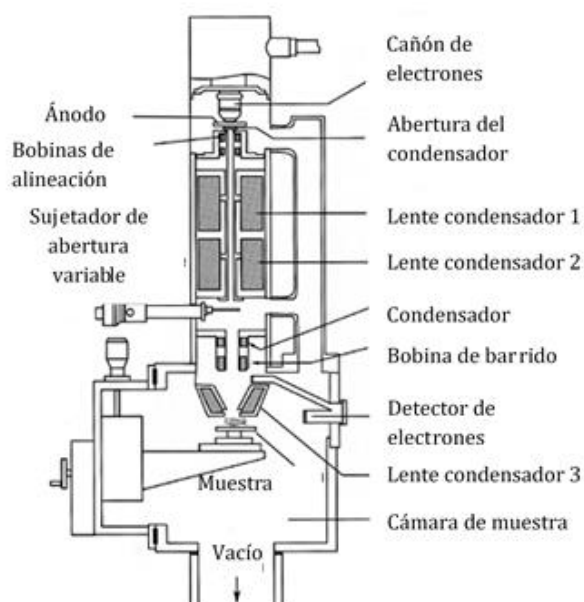


Figura 2-27. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido [78].

El cañón de electrones emite un haz de electrones en una columna de vacío el cual es dirigido y enfocado a un punto de la muestra del que se desea conocer sus propiedades. Las bobinas de barrido permiten barrer una pequeña área de la muestra. Los electrones interactúan con la muestra y generan una dispersión de electrones secundarios, los cuales son captados por el detector para producir una señal electrónica que a su vez se traduce en una imagen con una profundidad de campo de 300 veces mayor a la de un microscopio óptico. La resolución es de alrededor de 5 nm, con un intervalo de amplificación de 15-100,000X [76] y opera en un rango de 1-30 kV (voltaje del haz). Microscopios modernos están equipados con cátodos de emisión de campo de alto brillo los cuales mejoran la calidad de la imagen y la salida; la columna y la cámara de la muestra están a un vacío de 10^{-4} Pa (8×10^{-7} Torr) o mayor. La imagen surge de los electrones retrodispersados y los secundarios de la muestra, que son generados cuando los electrones incidentes penetran en la muestra. La Fig. 2-28 muestra el volumen de excitación donde se generan las diferentes señales que se analizan por los detectores correspondientes. La profundidad de penetración (R_o) está dada aproximadamente por:

$$R_o = \frac{0.0552 V_o^{1.67}}{\rho}$$

cuando V_o es el voltaje de la aceleración de los electrones y ρ la densidad de la muestra [79].

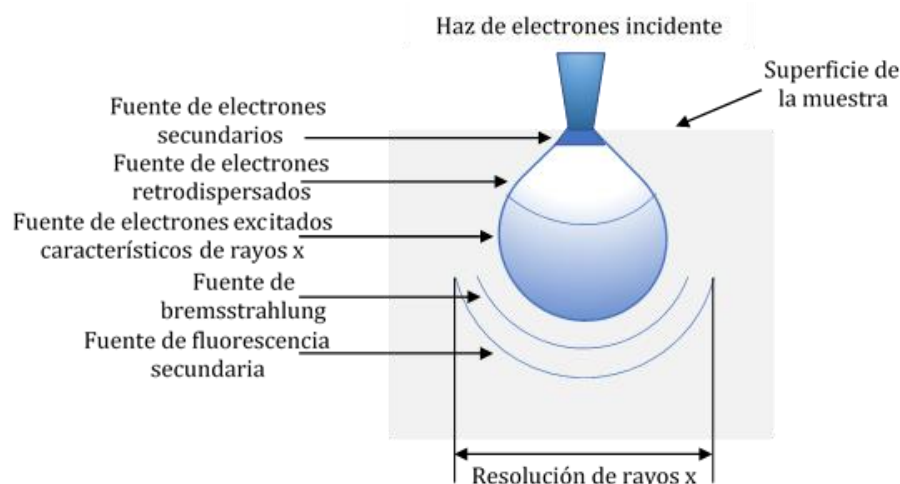


Figura 2-28. El diagrama nos muestra la sección transversal del volumen de excitación provocado por el bombardeo de electrones en un sólido.

2.3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy) consiste en hacer pasar un haz de electrones a través de una muestra y utilizar la dispersión y la difracción del rayo para dar resolución a una imagen y así estudiar sus propiedades. Esta técnica es especialmente efectiva para examinar defectos microestructurales y precipitados (fases secundarias) en materiales, alcanzando la resolución atómica. Adicionalmente, la preparación de una muestra presenta retos, ya que muchos materiales absorben los haces de electrones. Para compensar esto, una película extremadamente delgada de material (cientos de nanómetros o menos) se debe preparar para su examen y así permitir que una cantidad suficiente del haz de electrones pase. Debido a que la técnica de microscopía utiliza la difracción de un haz de electrones para unir su información en la imagen, la examinación de los patrones de difracción y dispersión pueden proporcionar información estructural adicional. Los principios de la difracción de electrones son altamente similares a los de la difracción de rayos-X [75].

El funcionamiento de un microscopio TEM consiste en producir un haz de electrones con un filamento de tungsteno, con un cátodo de LaB_6 ó una punta de emisión de campo, ubicado de la parte superior de una columna al vacío y se acelera a la parte inferior con alto voltaje (100-400 kV). Se usan serpentines electromagnéticos para condensar el haz de electrones el cual se hace pasar sobre la muestra delgada, algunos electrones se absorben y otros se dispersan cambiando de dirección. Después se enfoca, luego se magnifica y proyecta sobre una pantalla fluorescente, para formar la imagen ya sea con electrones directos o dispersos; si se seleccionan los directos se denomina imagen de campo claro y si se seleccionan los dispersos se llama imagen de campo oscuro [75]. La muestra se coloca en una pequeña rejilla de cobre de aproximadamente 3 mm de diámetro la cual es insertada en un soporte posicionado en el centro de la columna, algunos soportes son capaces de inclinarse a $\pm 30^\circ$ y trasladarse ± 2 mm de la posición bajo el haz [79]. Un microscopio TEM puede ampliar una imagen un millón de veces, pero al igual que los SEM, son extremadamente caros y requieren de algunas habilidades para operarlos.

Este microscopio es virtualmente el único capaz de mostrar los defectos térmicos, mecánicos y de procesos de implantación, es comúnmente utilizado para medir la distribución del tamaño de grano en materiales policristalinos, así como el grosor de óxidos de compuerta y dieléctricos en capacitores compuestos con alta eficiencia. Tiene un rol muy

importante en el desarrollo de los procesos de semiconductores [79]. La Figura 2-29 nos muestra el esquema de un TEM.

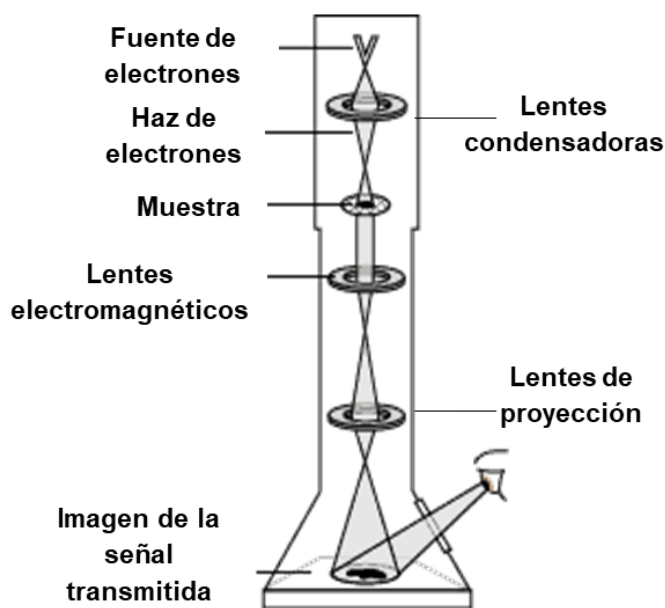


Figura 2-29. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión.

Los fundamentos de la dispersión de electrones en un TEM son similares a las de un SEM con dos importantes excepciones: 1) la muestra es muy delgada por lo tanto el volumen de dispersión es menor y 2) los electrones con alta energía utilizados en TEM son dispersados en ángulos más pequeños comparados con el SEM y casi siempre son desviados hacia adelante.

El ángulo de dispersión (α) determina cuáles electrones son capaces de atravesar la apertura del objetivo y cuáles no. Generalmente el ángulo de apertura para los electrones que contribuyen a la imagen es menor a 0.5° , dependiendo del tamaño de la apertura seleccionada. La magnitud de α es determinada por la densidad (ρ) y el grosor (t) de la muestra. El grosor reduce la intensidad del haz (I_0) de acuerdo con la siguiente expresión

$$\frac{I}{I_0} = e^{-t/\Lambda}$$

donde Λ es el camino libre medio entre los eventos de dispersión. En el caso especial, cuando $t=\Lambda$, un electrón incidente en promedio solo se encontrará con un evento de dispersión [79].

2.3.3 Composicional

2.3.3.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

La técnica de XPS (X-Ray Photoelectron Spectrometry) también conocida como espectroscopia para análisis químico es una técnica analítica que nos proporciona información de la superficie y de las capas más cercanas a la superficie. XPS nos puede proporcionar la composición química, esta técnica es sensitiva a los átomos o moléculas más externos de la muestra (típicamente 0-10nm) con sub-monocapa detectable; todos los elementos a excepción del hidrógeno y el helio pueden ser detectados y cuantificados. XPS es una técnica aplicada en todos los pasos de la manufactura de semiconductores debido a que los átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno y flúor se encuentran en la mayoría de las superficies contaminadas, en la corrosión, la oxidación o en los residuos de procesos de limpieza o procesos previos.

Esta técnica en años recientes ha sido utilizada para caracterizar materiales ultradelgados en el orden de los 10 nanómetros o menos. En XPS la superficie de la muestra es bombardeada con rayos-X típicamente de Al K α (1486.6 eV) y Mg K α (1253.6eV) causando la emisión de electrones en las capas más cerca del núcleo (core-levels), un proceso conocido como efecto fotoeléctrico, donde los fotoelectrones expulsados son de energías discretas relacionadas al átomo específico del análisis y está dado por la expresión:

$$KE = h\nu - BE + \phi$$

Donde KE es la energía cinética del fotoelectrón (en eV), h la constante de Planck, ν la frecuencia de incidencia de rayos-X, BE la energía de unión del electrón en el átomo (en eV) y ϕ la función de trabajo del espectrómetro (~3-4 eV). Típicamente el 95% de la señal es originada de una profundidad de 5-10 nm. Una de las ventajas del XPS al analizar materiales aislantes es que la prueba de la superficie se realiza con fotones eléctricamente neutros y la interacción solo desprende fotoelectrones, lo que resulta en una superficie cargada positivamente [79].

2.3.4 Eléctrica

2.3.4.1 Caracterización capacitancia-voltaje (C-V)

La técnica de caracterización de capacitancia-voltaje nos ayuda a estudiar los efectos de las cargas que surgen en los capacitores MOS los cuales fueron descritos en la sección 2.11, como consecuencia de la oxidación térmica obtenemos diferentes regiones interfaciales con cargas que de cierta medida afectan el funcionamiento ideal de un capacitor MOS. El capacitor consiste en cristal de silicio seguido de una monocapa de SiO_x y enseguida una pequeña región de SiO_2 . (SiO_x es estequiométrico cuando $x=2$ y no estequiométrico cuando $x < 2$). La clasificación de las cargas se muestra en la Figura 2-30 y enseguida las definiciones:

- (1) Cargas atrapadas Q_{it} localizadas en la interfaz Si-SiO₂ con diferentes estados de energía dentro de la banda prohibida del silicio, las cuales pueden intercambiar carga con el silicio en corto tiempo. Las trampas interfaciales pueden ser producidas por un exceso de silicio (trivalente) con enlaces rotos de Si-H, exceso de oxígeno e impurezas.
- (2) Cargas fijas en el óxido Q_f , las cuales están localizadas sobre o cerca de la interfaz y son inmóviles bajo un campo eléctrico
- (3) Cargas atrapadas en óxido Q_{ot} , las cuales pueden ser creadas por ejemplo por radiación de rayos X o inyección de electrones, esas trampas están distribuidas dentro de la capa de óxido y
- (4) Cargas móviles iónicas Q_m como iones de sodio y potasio [38].

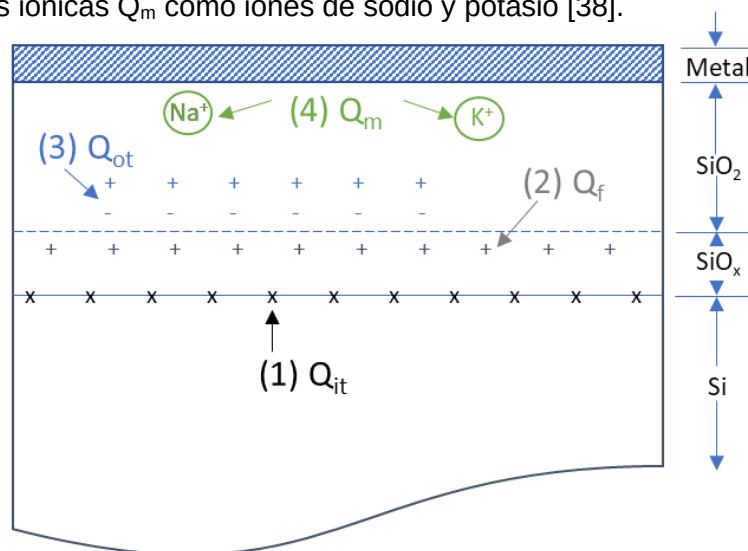


Figura 2-30. Cargas asociadas con silicio térmicamente oxidado.

Mediciones de las cargas en la interfaz (Q_{it})

Las cargas Q_{it} en la interfaz se deben a la interrupción de la red periódica en la estructura de la superficie del cristal. Shockley y Pearson las encontraron experimentalmente en la medición de la conductancia. Para un capacitor MOS crecido térmicamente la mayoría de las trampas en la interfaz pueden ser neutralizadas con un recocido en hidrógeno a baja temperatura (450 °C). El total de las trampas en la superficie puede ser tan bajo como 10^{10} cm^{-2} . Las trampas en la interfaz serán positivamente cargadas cuando donen un electrón y negativamente cargadas cuando acepten un electrón. La distribución de la densidad de cargas esta dado por el número de trampas/cm²-eV:

$$D_{it} = \frac{1}{q} \frac{d Q_{it}}{d E}$$

Este concepto es usado para obtener D_{it} experimentalmente, con el cambio de Q_{it} en respuesta al cambio de E_F (Energía Fermi). Cuando se aplica un voltaje el nivel de energía de Fermi, se mueve hacia arriba o hacia abajo con respecto al nivel de las trampas en la interfaz y ocurre un cambio en las cargas de las trampas de la interfaz, este cambio en las cargas afecta la capacitancia y altera la curva ideal MOS. Los cambios en la capacitancia son dependientes de la frecuencia por lo que es necesario tomar en cuenta las ecuaciones para cada caso, C_{LF} (baja frecuencia <1kHz) y C_{HF} (alta frecuencia >1KHz).

$$C_{LF} = \frac{C_i(C_D + C_{it})}{C_i + C_D + C_{it}}$$

$$C_{HF} = \frac{C_i C_D}{C_i + C_D}$$

Donde:

C_i = capacitancia máxima del sistema (capacitancia del aislante)

C_D = capacitancia de semiconductor en modo de agotamiento

C_{it} = capacitancia de los defectos en la interfaz

La Figura 2-31 nos muestra cualitativamente las características C-V en alta y baja frecuencia, así como con y sin trampas en la interfaz. Podemos observar que las curvas las cuales representan estructuras con trampas en la interfaz se muestran un poco más

estiradas en la dirección del voltaje. Existen algunos métodos para determinar la densidad de trampas en función de la capacitancia: 1) baja frecuencia comparando la curva ideal con la medida, 2) alta frecuencia comparando la curva medida con la ideal y 3) alta-baja frecuencia comparando la curva medida en alta contra la medida en baja frecuencia [38].

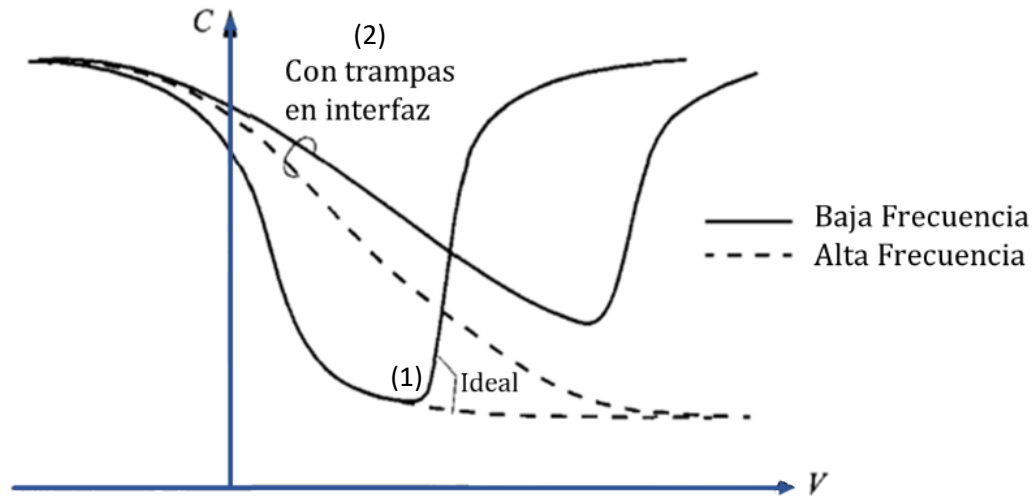


Figura 2-31. Curvas C-V en un capacitor MOS ideal (1) y con cargas atrapadas (2), medido en alta y baja frecuencia, ejemplo de un semiconductor tipo p.

Mediciones de las cargas en el óxido (Q_f , Q_{ot} , Q_m)

En esta situación, nos referimos a las cargas fijas en el óxido Q_f , a las cargas atrapadas en el óxido Q_{ot} y las cargas iónicas móviles Q_m . Las cargas fijas son independientes al voltaje aplicado, por lo que ocasionan un cambio paralelo en la dirección del voltaje de compuerta como lo podemos observar en la Figura 2-32. Entre más cerca de la interfaz entre óxido- semiconductor se encuentren las cargas, causarán un mayor cambio en el voltaje: $\Delta V_f = -\frac{Q_f}{C_i}$

Donde:

ΔV_f = cambio en el voltaje por cargas fijas

Q_f = cargas fijas en óxido

C_i = capacitancia máxima del sistema

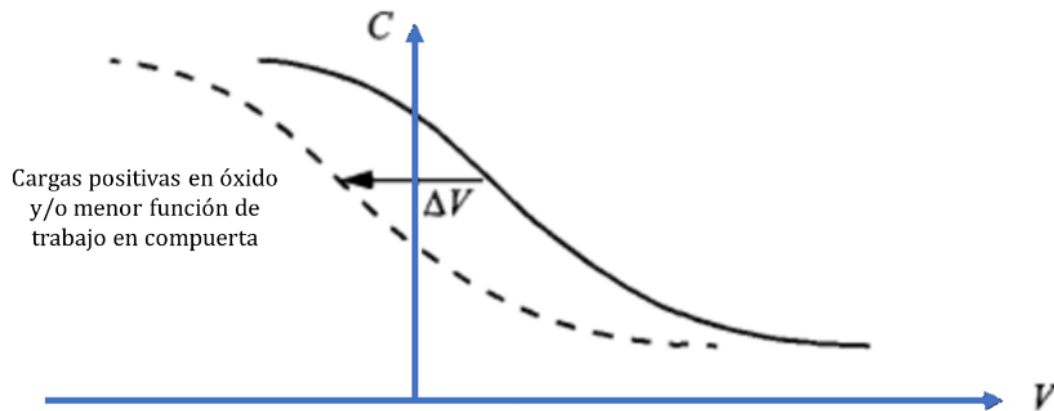


Figura 2-32. Curva C-V en alta frecuencia en semiconductor tipo p, a lo largo del eje del voltaje, debido a cargas positivas.

Las cargas atrapadas en el óxido están asociadas con defectos en el SiO₂, dichas trampas son inicialmente neutras y se cargan mediante la introducción de electrones y huecos en la capa de óxido. Esto ocurre por cualquier corriente que pase a través de la capa de óxido. $\Delta V_{ot} = -\frac{Q_{ot}}{C_i}$

Donde:

ΔV_{ot} = cambio en el voltaje por cargas en óxido

Q_{ot} = cargas en óxido

C_i = capacitancia máxima del sistema

Las cargas iónicas móviles pueden moverse hacia arriba a la superficie y hacia abajo al semiconductor a través de la capa de óxido, dependiendo la polarización, por tal motivo este tipo de cargas ocasionan cambios en el voltaje de umbral o de bandas planas. Generalmente este cambio es más pronunciado a temperaturas elevadas. Iones alcalinos como el sodio en películas de SiO₂ crecido térmicamente son los responsables principales de la inestabilidad de los óxidos en dispositivos pasivados.

$$\Delta V_m = -\frac{Q_m}{C_i}$$

Donde:

ΔV_m = cambio en el voltaje por cargas iónicas móviles

Q_m = cargas iónicas móviles

C_i = capacitancia máxima del sistema

El cambio total de voltaje en el capacitor MOS debido a todas las cargas es la suma:

$$\Delta V = \Delta V_f + \Delta V_{ot} + \Delta V_m = -\frac{Q_f + Q_{ot} + Q_m}{C_i}$$

2.3.4.2 Caracterización Corriente-Voltaje (I-V)

La técnica de caracterización de corriente-voltaje nos ayuda a entender los mecanismos de conducción de la corriente cuando un voltaje es aplicado a través de una estructura, para esto es importante conocer algunos principios como los trasportes de cargas y el rompimiento del dieléctrico.

El transporte de carga en un capacitor ideal MOS, se supone que debe ser cero; sin embargo, sabemos que los aislantes muestran algún grado de conducción cuando el campo eléctrico o la temperatura es suficientemente alta. Para determinar el campo eléctrico en un aislante tenemos la siguiente fórmula:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_s \left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_i} \right) \approx \frac{V_i}{d}$$

Donde:

ε_s = campo eléctrico del semiconductor

ε_i = campo eléctrico del aislante

ε_s = permitividad del semiconductor

ε_i = permitividad del aislante

V_i = voltaje a través del dieléctrico

d = espesor del dieléctrico

La tabla 3 resume los procesos de conducción básicos y enfatiza la dependencia del voltaje y la temperatura de cada proceso para identificar el mecanismo de conducción exacto de manera experimental [38].

Tabla 3. Procesos básicos de conducción en aislantes [38].

Proceso	Fórmula	Dependencia de voltaje y temperatura
Tunelaje	$J \propto \varepsilon_i^2 \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m^*}(q\phi_B)^{3/2}}{3qh\varepsilon_i} \right]$	$\propto V^2 \exp \left(\frac{-b}{V} \right)$
Emisión termoiónica	$J = A^{**}T^2 \exp \left[-\frac{-q(\phi_B - \sqrt{q\varepsilon_i/4\pi\varepsilon_i})}{kT} \right]$	$\propto T^2 \exp \left[\frac{q}{kT} (a\sqrt{V} - \phi_B) \right]$
Emisión Poole-Frenkel	$J \propto \varepsilon_i \exp \left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{q\varepsilon_i/\pi\varepsilon_i})}{kT} \right]$	$\propto V \exp \left[\frac{q}{kT} (2a\sqrt{V} - \phi_B) \right]$
Óhmico	$J \propto \varepsilon_i \exp \left(\frac{-\Delta E_{ac}}{kT} \right)$	$\propto V \exp \left(\frac{-c}{T} \right)$
Conducción iónica	$J \propto \frac{\varepsilon_i}{T} \exp \left(\frac{-\Delta E_{ai}}{kT} \right)$	$\propto \frac{V}{T} \exp \left(\frac{-d'}{T} \right)$
Carga espacial limitada	$J = \frac{9 \varepsilon_i \mu V^2}{8d^3}$	$\propto V^2$

El mecanismo de tunelaje es el más común en aislantes sometidos a campos eléctricos altos. El tunelaje es resultado de la mecánica cuántica por el cual la función de onda del electrón puede penetrar a través de una barrera de potencial. En la fórmula tenemos a m^* como la masa efectiva, a ϕ_B altura de barrera y ε_i campo eléctrico a través del dieléctrico, los demás son constantes. De acuerdo con la Figura 2-33 veremos que se puede dividir en dos clases: a) tunelaje directo y b) tunelaje Fowler-Nordheim. El tunelaje directo se presenta cuando el óxido es muy delgado ($\lesssim 5$ nm) y los electrones pasan directamente del metal al semiconductor. En cambio, en el tunelaje Fowler-Nordheim el campo eléctrico es tan intenso que los electrones atraviesan una parte del óxido por tunelaje para llegar en la banda de conducción.

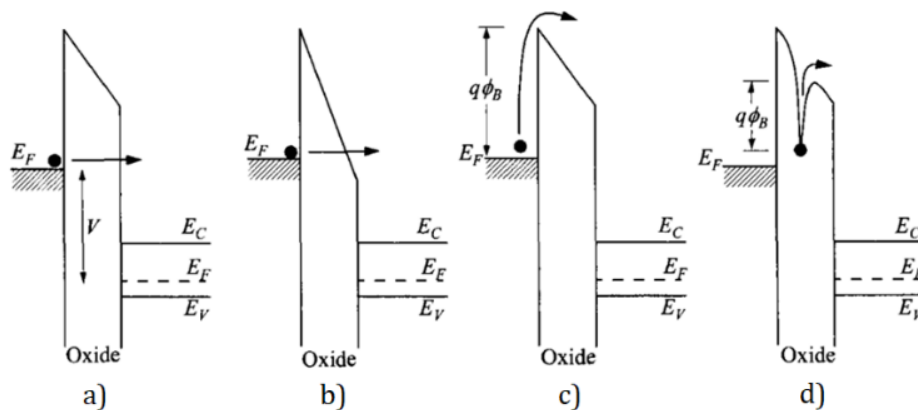


Figura 2-33. Diagramas de banda de energía para los mecanismos de conducción, a) tunelaje directo, b) tunelaje Fowler-Nordheim, c) emisión termoiónica y d) emisión Frenkel-Poole.

El proceso indicado en la Figura 2-33 inciso c) corresponde a **una emisión termoiónica o Schottky** por encima de la barrera metal-aislante o la barrera del aislante-semiconductor, responsables del transporte de los portadores. En la fórmula, A^{**} corresponde a la constante efectiva Richardson, ε_i campo eléctrico del óxido y ϵ_i es la permitividad eléctrica del óxido.

El inciso d) representa la **emisión Poole-Frenkel** ocasionada por electrones atrapados en la banda prohibida, los cuales se excitan en la banda de conducción a través de la excitación térmica y la altura de la barrera es la profundidad de la trampa. La reducción de la barrera es mayor que en el caso de Schottky por un factor de 2, debido a la inmovilidad de la carga positiva.

A bajo voltaje y alta temperatura, la corriente es transportada por electrones excitados térmicamente, saltando de un estado aislado al siguiente, este mecanismo se conoce como: óhmico y depende exponencialmente de la temperatura. Donde, ΔE_{ac} es la energía de activación de los electrones

Cuando se aplica un campo eléctrico, con el tiempo la conductividad iónica disminuye ya que los iones no pueden ser inyectados o extraídos del aislante. Al retirarse el campo aplicado, los campos eléctricos internos causan que los iones fluyan de nuevo hacia su posición de equilibrio, pero no todos los iones logran regresar al equilibrio debido a la distorsión en la distribución del potencial. Donde, ΔE_{ai} es la energía de activación de los iones.

La corriente de **carga espacial limitada** se presenta en materiales dieléctricos cuando los portadores son inyectados donde no hay carga de compensación. Donde d es el espesor del dieléctrico, ϵ_i la permitividad del aislante y μ es la movilidad de los portadores.

Para óxidos ultradelgados, el tunelaje aumenta de tal manera que la conducción se acerca a la del contacto de metal-semiconductor, donde la barrera se mide en la superficie del semiconductor en lugar del óxido y la corriente de emisión termoiónica o Schottky es multiplicada por el factor de tunelaje.

Para un aislante determinado cada proceso de conducción puede dominar a cierto rango de temperatura y de voltaje, los procesos tampoco son exactamente independientes entre sí por lo que deben ser examinados con precaución [38].

CAPÍTULO 3: DETALLES EXPERIMENTALES

“Nunca debes tener miedo de lo que estás haciendo cuando es correcto”.

Marie Curie (1867-1934).

El logro de metas requiere de estrategias definidas, así como de acciones concretas y bien detalladas que puedan ser puestas en práctica. En este capítulo se definen los procesos a utilizar, equipo, herramientas y las condiciones para lograr los objetivos de este proyecto.

3.1 Fabricación de las muestras

3.1.1 Materiales

En la Tabla 4 se enlistan los materiales necesarios para cada una de las técnicas utilizadas en la fabricación de las muestras de este proyecto de investigación:

Tabla 4. Materiales usados en fabricación de las muestras.

Evaporación Térmica	Erosión iónica (sputtering)	Recocido
Sustrato de Si (100) tipo n con $\rho = 4-6 \Omega \text{ cm}$ y $6-9 \Omega \text{ cm}$	Sustrato de Si (100) tipo p	Oxígeno
Polvo de SiO	Sustrato de vidrio y cuarzo	Nitrógeno
Aluminio y Oro	Argón	Soporte de cuarzo
	Blanco de Si	
	Blanco de SiO ₂	

3.1.2 Limpieza

Todas las muestras fueron debidamente controladas en su limpieza de acuerdo con los estándares de la industria microelectrónica mencionados en el marco teórico Tabla 1. Además, realizamos limpieza a la cámara de sputtering para asegurar una mejor calidad en los depósitos, aquí se muestran unas imágenes en la Figura 3-1, durante el procedimiento de limpieza.



Figura 3-1. Procedimiento de limpieza a las partes internas de la cámara de sputtering.

3.1.3 Procesos de depósito por Evaporación Térmica y Erosión Iónica

En la fabricación de las muestras con estructuras Metal-Óxido-Silicio con capa dieléctrica compuesta de SiO_x o compuesta de dos materiales como: SiO₂/SiO_x con composición de

$x = 1.15, 1.3$ y 1.5 a estudiar, se utilizaron las técnicas PVD: i) evaporación térmica y ii) erosión iónica, mostradas en la Figura 3-2 a) y b), respectivamente.

La técnica de evaporación térmica se utilizó para depositar SiO_x , evaporando monóxido de silicio (SiO) con un vacío de 1×10^{-3} Pa. La tasa de deposición y el espesor fue monitoreado con una microbalanza de cuarzo. Adicionalmente se empleó para formar contactos metálicos de aluminio sobre la superficie de las muestras (con y sin recocido térmico), para formar los capacitores. Los contactos depositados poseen un área de $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$.

Otro grupo de muestras de SiO_x se fabricaron por r.f. sputtering a una presión de trabajo de 5×10^{-3} Torr [80]. Se utilizó un blanco de silicio de alta pureza, generando un plasma con argón a una potencia de 80 watts y la temperatura del sustrato a 350°C . Antes del depósito se realizó una limpieza de 15min con plasma de Ar de acuerdo con las recetas estándares establecidas. [18].

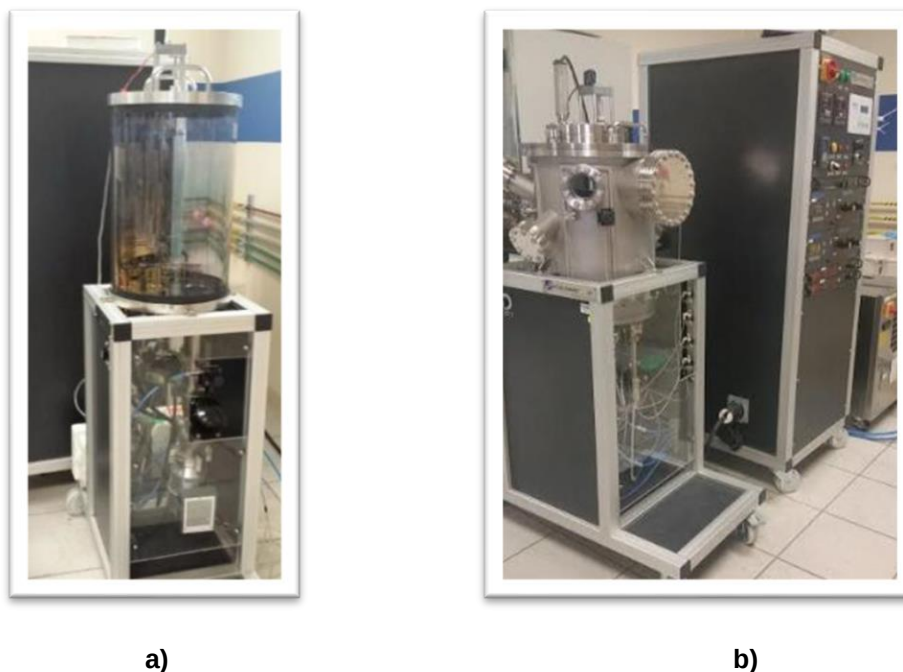


Figura 3-2. Sistema de evaporación térmica a) y sputtering b).

En la fabricación de estructuras para memorias resistivas con la técnica de evaporación térmica, se utilizó sustrato de silicio (100) tipo n con $\rho = 4-6 \Omega \text{ cm}$. Previo al crecimiento del óxido y SiO_x , se realizó limpieza de las obleas. La Tabla 5, nos muestra las diferentes condiciones y materiales usados [81].

Tabla 5. Fabricación de muestras para memorias resistivas.

Memorias Resistivas	Película de SiO ₂	Película de SiO _x con x=1.3
Temperatura de recocido (°C)	1000 °C en oxígeno	250 °C (control) 1000 °C (Nc's)
Tiempo de recocido (min)	8 min	30 min en Ar y 60 min en N ₂ (Si NC's)
Grosor de capa	25 nm	27 y 40 nm
Contactos	N/A	Aluminio

La fabricación de estructuras para sensores se llevó a cabo con la técnica de evaporación térmica, se utilizó sustrato de silicio (100) tipo n con $\rho = 4\text{--}6 \, \Omega \, \text{cm}$. La Tabla 6, nos muestra las diferentes condiciones y materiales implementados [60].

Tabla 6. Fabricación de muestras para sensores.

Grupo #1	Película de SiO _x con x=1.15
Temperatura de recocido (°C)	250 °C (control), 700 °C y 1000 °C
Tiempo de recocido (min)	30 min en Ar todas las muestras a 250 °C 60 min en N ₂ a 700 °C y 1000 °C
Grosor nominal de capa SiO_x	40 nm
Contactos	Aluminio
Grupo #2	Película de SiO _x con x=1.15 y 1.3
Temperatura de recocido (°C)	250 °C (control), 700 °C, 800 °C y 1000 °C
Tiempo de recocido (min)	30 min en Ar todas las muestras a 250 °C 60 min en N ₂ a 700 °C, 800 °C y 1000 °C
Grosor nominal de capa SiO_x	50 nm y 100 nm
Contactos	Aluminio

En la fabricación de estructuras por la técnica de sputtering, se utilizaron diferentes sustratos y condiciones con el objetivo de controlar poco a poco las diferentes variables como potencia, temperatura y espesor de la película. El incremento de la temperatura en el sustrato mejora las propiedades físicas del material depositado, modificando el tamaño de grano y su unión [82]. La distancia recomendada entre ánodo y cátodo es de 6 cm, la potencia se relaciona con la oxidación y la presión de trabajo con la tasa de depósito [83]. Considerando el diagrama de Thornton para lograr un material en la zona T, las condiciones

de 350 °C y 5 mTorr nos favorecen, debido a que la temperatura de 350 °C equivale a 623.15 °K/1687.15 °K como temperatura de fusión (T_M) del silicio, nos da un factor de 0.37. La Tabla 7, enlista las diferentes muestras que se depositaron.

Tabla 7. Depósitos por sputtering

Clave	Sustrato	Potencia (watts)	Temperatura (°C)	Presión de Trabajo	Tiempo de Limpieza	Tiempo de Depósito
SV0-0617	Vidrio	120 watts	24	5 mTorr	5 min	5 min
SV3-1217	Vidrio	80 watts	24 °C	5 mTorr	5 min	10 min
SS4-1217	Silicio-p	80 watts	100 °C	5 mTorr	5 min	5 min
SC10-1118	Cuarzo	80 watts	350 °C	5 mTorr	15 min	60 min
SS10-1118	Silicio p	80 watts	350 °C	5 mTorr	15 min	60 min
SS15-1219	Silicio p	80 watts	350 °C	5 mTorr	15 min	60 min
SS16-1219	Silicio p	80 watts	350 °C	5 mTorr	30 min	60 min

3.1.4 Proceso de recocido

Las estructuras fabricadas por evaporación térmica se sometieron a un proceso de recocido térmico en atmósfera de argón por 30 min a 250 °C y en atmósfera de N₂ a 700, 800 y 1000 °C por 60 minutos. La Figura. 3-3 a) muestra la estructura Metal-Óxido-Semiconductor (MOS) depositada y metalizada para control. La Figura 3-3 b) representa la estructura obtenida después del recocido térmico a 1000 °C para obtener los NC's y metalizada con aluminio para formar los contactos.

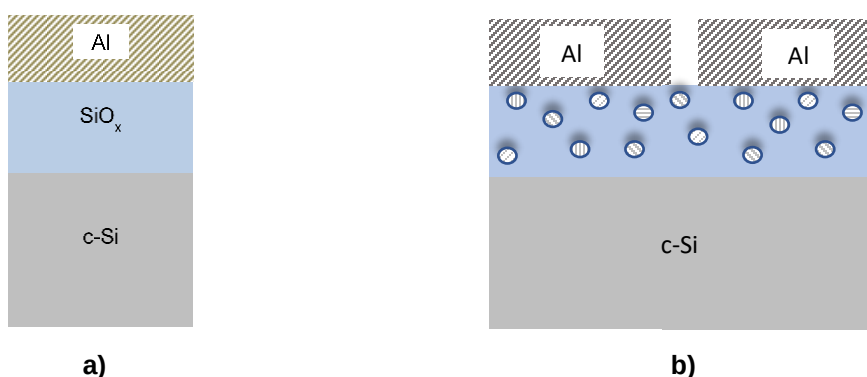


Figura 3-3. Estructura MOS de la muestra de control metalizada Estructura MOS obtenida después del proceso de recocido térmico y metalizado.

La muestra obtenida por sputtering SS10-1118 fue recocida a 1000 °C a presión atmosférica por 60 min en nitrógeno. Las muestras SS15-1219 y SS16-1219 fueron divididas en 3 partes para ser recocidas a 250, 700 y 1000 °C respectivamente. La Figura 3-4 es una fotografía del horno que se utilizó para dichas muestras.



Figura 3-4. Fotografía de horno OTF-1200X de MIT Corporation.

3.2 Caracterización de las muestras

Las muestras fabricadas se caracterizaron por técnicas ópticas, estructurales, composicionales y eléctricas con el objetivo de tener un mayor conocimiento sobre las propiedades de las muestras obtenidas y sus posibles aplicaciones.

3.2.1 Caracterización óptica

3.2.1.1 Técnica de elipsometría

Utilizando un elipsómetro de ángulo variable, *J.A. Wollam M-2000U* con un rango espectral de ~240-1000 nm (Figura 3-5) se caracterizaron las estructuras de control y las recocidas a 700, 800 y 1000 °C, fabricadas por evaporación térmica y sputtering. Estas mediciones nos permitieron conocer las constantes ópticas de las capas, espesores, rugosidad y porcentajes de composición. Las mediciones se realizaron a diferentes ángulos de incidencia para una mayor confiabilidad de las propiedades ópticas de las estructuras [84].



Figura 3-5. Elipsómetro J.A. Wollam M-2000U.

3.2.1.2 Técnica de espectrometría infrarroja (IR) y RAMAN

Para el estudio de las muestras depositadas por sputtering, se utilizó el equipo *Perkin Elmer Spectrum One FTIR* para obtener el espectro de transmisión y de absorción de las muestras fabricadas en un rango espectral de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Los análisis RAMAN se llevaron a cabo en un equipo RAMAN-Station 400F de Perkin Elmer con un depósito sobre cuarzo con rango espectral de 200 a 1000 cm^{-1} . La Figura 3-6 a), b) muestran los equipos utilizados respectivamente.



a)



b)

Figura 3-6. Equipo Perkin Elmer Spectrum One FTIR a) y RAMAN Station 400F b)

3.2.2 Caracterización estructural

Diferentes técnicas complementarias se utilizaron para conocer la estructura interna del SiO_x y entender mejor sus propiedades.

3.2.2.1 Técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La caracterización estructural de los depósitos por evaporación térmica de SiO_x ($x=1.15$ y 1.3) de 40 nm de espesor y recocida a 1000 °C sin metalización, se realizó en el microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL JEM-2100 (Figura 3-7) con filamento de LaB_6 y un voltaje de aceleración de 200 kV; la resolución punto a punto del equipo es de 0.22 nm [85].



Figura 3-7. TEM modelo JEOL JEM-2100 [85].

3.2.3 Caracterización composicional

3.2.3.1 Técnica XPS

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) fue muy útil para determinar la composición química de las películas de $\text{SiO}_{1.15}$ depositadas sobre el silicio. Se utilizó el equipo SPECS de alta resolución con rayos-X con una fuente de $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV).

3.2.3.2 Técnica SEM/EDS

Esta técnica SEM/EDS fue útil para determinar el porcentaje atómico de los elementos presentes en el depósito por sputtering. Se utilizó el equipo TESCAN LYRA3 FIB-SEM que se muestra en la Figura 3-8.



Figura 3-8. TESCAN LYRA3 FIB-SEM [86].

3.2.4 Caracterización eléctrica

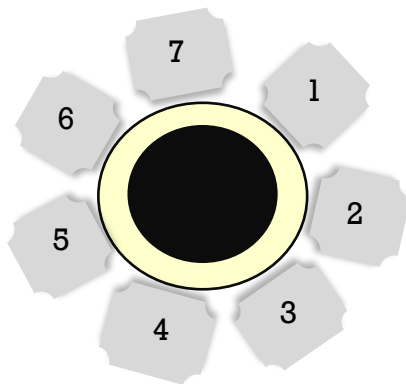
Mediciones de Corriente-Voltaje (I - V) fueron realizadas en el Sistema de Caracterización de Semiconductores Keithley 4200-SCS el cual se muestra en la Figura 3-9 a); los tiempos de retención y retraso de todas las mediciones fueron de 2 y 0.5 seg, respectivamente. Las mediciones de Capacitancia-Voltaje (C - V) en alta y baja frecuencia (1 MHz y 5Hz) se realizaron en el equipo Agilent Technologies B1500A de la Figura 3-9 b) y el medidor de capacitancias Precision LCR Meter- Agilent E4980A el cual está acoplado a Agilent.



Figura 3-9. Estación de caracterización eléctrica que incluye caseta de mediciones, equipo Keithley 4200-SCS a) y Agilent Technologies B1500A b).

3.2.4.1 Configuración de LED's en equipo de mediciones eléctricas

Para la medición de fotocorriente fue necesario realizar un arreglo de luces de las diferentes longitudes de onda, las cuales se muestran en la Figura 3-10. El diagrama representa el orden en que los LED's fueron instalados sobre el lente óptico y la tabla indica el color de la luz. Empleando un medidor Thorlabs S120C Standard Photodiode Power Sensor conectado al equipo PM100USB Optical Power and Energy Meter, se obtuvieron las potencias, correspondientes a luz roja, verde, azul, UV y neutral.



Luz	Longitud de onda (nm)	Potencia (mW/cm ²)
1. Neutral/Cálida	-	-
2. Roja	640	3.71
3. Amarilla	-	-
4. Todas	-	-
5. Verde	530	1.03
6. Azul	400	1.31
7. UV	365	0.335

Figura 3-10. Arreglo de LED's en equipo de mediciones eléctricas.

3.2.4.2 Técnica Corriente-Voltaje (I-V)

Estas mediciones nos proporcionarán información sobre la corriente que fluye a través del dieléctrico bajo diferentes campos eléctricos y nos permitirá distinguir entre los diferentes procesos físicos responsables para la carga y descarga de las nanopartículas.

En las mediciones I-V para sensores las curvas obtenidas con iluminación LED de diferentes longitudes de onda (Figura 3-11), nos proporciona información de la respuesta y sensibilidad de la estructura sometida a iluminación con fotones de diferentes energías.

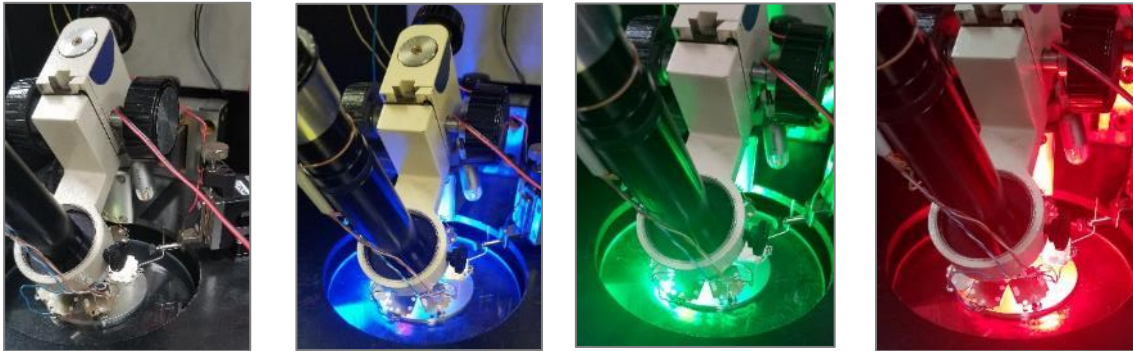


Figura 3-11. Muestra iluminada con luz UV a), luz azul b), luz verde c) y luz roja d).

3.2.4.3 Técnica Capacitancia-Voltaje en alta frecuencia y baja (HF C-V y LF C-V)

Este tipo de mediciones permite calcular la carga fija de óxido atrapada cerca de la interfaz sustrato de silicio/dieléctrico, además nos da una estimación cualitativa de los estados electrónicos en la interfaz c-Si/dieléctrico. Este método fue utilizado para estudiar el efecto de carga/descarga de las nanopartículas de Si con carga positiva y negativa; así como el efecto de las luces. Se llevaron a cabo mediciones de las curvas C-V a varios rangos de voltaje de polarización, aplicando voltajes positivos y negativos, así como barridos de voltaje de negativo a positivo y viceversa [87].

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

“La vida no es fácil, para ninguno de nosotros. Pero... ¡qué importa! Hay que perseverar y, sobre todo, tener confianza en uno mismo”.

Marie Curie (1867-1934).

En el siguiente capítulo uno de los más importantes porque se presentan los resultados y discusiones con respecto al proyecto, es aquí donde se espera aportar novedades y entender mejor el funcionamiento de las estructuras obtenidas, con el fin de que estas aportaciones sean de utilidad. En ocasiones los resultados no son los esperados; sin embargo, el proceso que se vive para llegar a ellos deja mucho aprendizaje, conocimiento y experiencia.

4.1 Memorias Resistivas de Acceso Aleatorio No-volátil

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las muestras fabricadas para memorias resistivas, las cuales presentan propiedades de conmutación resistiva de películas delgadas de SiO_x ($x=1.3$ y espesores de 27 y 40 nm) depositadas en SiO_2 crecido térmicamente en Si de tipo n. La diferencia en las propiedades de inyección de electrones de las interfaces superior (Al/SiO_x) e inferior ($\text{c-Si}/\text{SiO}_2$) favorece la formación de campos eléctricos de vías conductoras con voltajes negativos aplicados al contacto superior y la destrucción del filamento impulsada por la corriente a voltajes positivos [81].

La Figura 4-1 muestra imágenes TEM de una estructura de c-Si / SiO_2 / SiO_x recocida a 1000 °C con una película de $\text{SiO}_{1.3}$ de 40 nm de espesor. En la Figura 4-1 a) se pueden distinguir claramente dos regiones: una capa amorfa con un espesor de ~ 25 nm de SiO_2 térmico y una segunda capa, que exhibe nanocristales de Si (SiO_x -Si NC) vistos como manchas oscuras. La Figura 4-1 b) muestra una imagen de TEM en alta resolución, donde se observa claramente la formación de nanocristales con un diámetro de 4-5 nm aproximadamente.

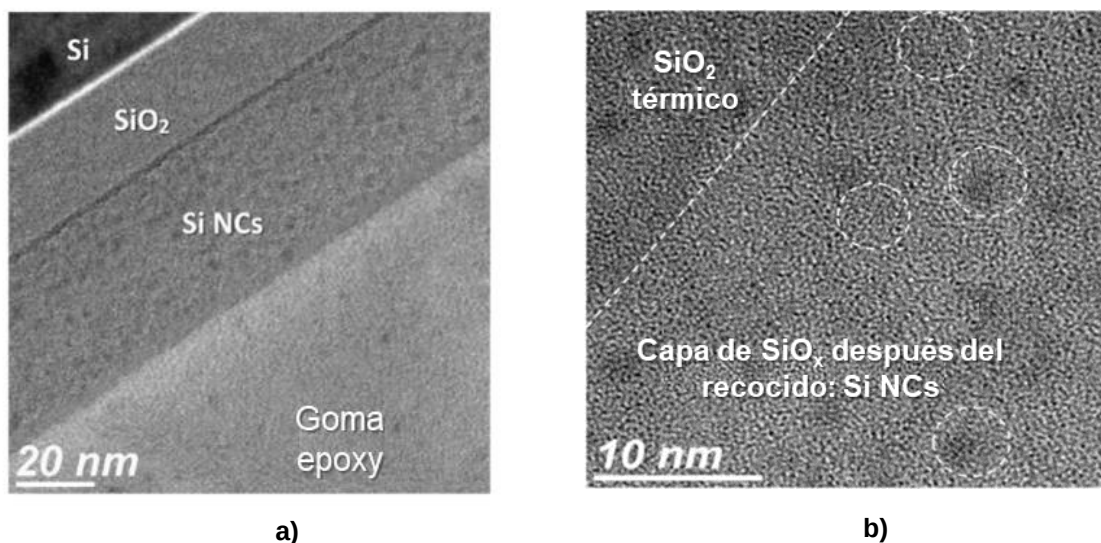


Figura 4-1. a) Micrografías de la sección transversal de una estructura c-Si / SiO_2 / $\text{SiO}_{1.3}$ recocida a 1000 °C, con una película de SiO_x de 40 nm. b) Imagen XTEM de alta resolución que muestra la formación de nanocristales con un tamaño de ~ 4–5 nm después del recocido.

Se demostró que las películas de SiO_x con $x = 1.3$ permanecen amorfas después de un recocido a 250°C en Ar [23], por lo tanto, la formación de NC se puede atribuir al recocido a alta temperatura. Los nanocristales se distribuyen aleatoriamente a lo largo del espesor de la película, además, se observa la formación de una región libre de nanocristales de Si cerca de la superficie, probablemente se debe a que los nanocristales en esta región se transforman en SiO_2 debido a su oxidación después de la exposición al aire.

Se realizaron mediciones I-V a muestras con espesor de 27 y 40 nm, enseguida se presentan los resultados con película de SiO_x de 27 nm donde los procesos de cambio de resistividad ocurren a un voltaje más bajo. En las mediciones I-V de la estructura MOS de control (Figura 4-2), se observó una gran diferencia entre corriente que fluye a través de la muestra a voltajes positivos y negativos. Por ejemplo, con un voltaje de compuerta de $V_g = 30\text{ V}$ la corriente es de $\sim 2.1 \times 10^{-8}\text{ A}$ (curva 1), mientras que a $V_g = -30\text{ V}$ es de $\sim 1.2 \times 10^{-11}\text{ A}$ (curva 2). La dependencia de la polaridad del voltaje puede estar relacionada con diferencias en las propiedades de las interfaces de inyección. A voltaje positivo, los electrones se inyectan desde el c-Si en el óxido térmico superando la barrera de Si / SiO_2 de 3.1 eV y luego en el SiO_x . A voltaje negativo, se podrían inyectar huecos desde el silicio en el SiO_2 y electrones desde el electrodo de metal superior en la capa de SiO_x . La barrera de energía para los huecos en la interfaz Si / SiO_2 es mucho mayor ($\sim 4.7\text{ eV}$) que la barrera para los electrones en la interfaz Al / SiO_x (menos de 3.2 eV, la barrera Al / SiO_2). Por lo tanto, la parte principal de la corriente a voltaje negativo se debe a los electrones inyectados desde el electrodo de Al superior que pueden estar atrapados, lo más probable es que parte de estos electrones estén atrapados cerca del electrodo de Al formando una región de carga negativa que se opone a la inyección adicional de electrones y da como resultado valores de corriente más pequeños.

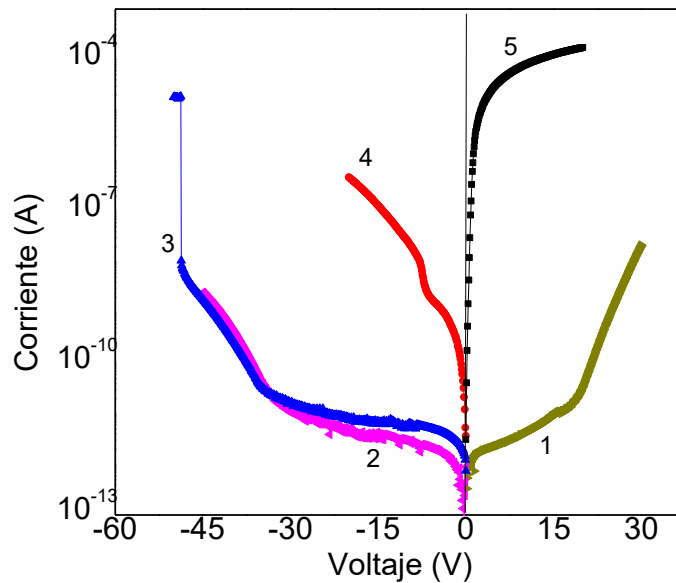


Figura 4-2. Curvas I-V de la estructura c-Si/SiO₂/SiO_{1.3}/Al con 27 nm de espesor en SiO_{1.3} y recocida a 250 °C en Ar.

A diferencia de las muestras de control, las estructuras recocidas a 1000 °C mostraron conmutación resistiva como se muestra en la Figura 4-3. Se obtuvo un fuerte aumento de corriente de más de tres órdenes de magnitud a voltajes negativos entre -20 y -25 V (curvas 1, 4). Después de cambiar la estructura de alta a baja resistividad se mantuvo en un estado de baja resistencia a voltajes que varían entre 0 y -30 V (curva 2). Las transiciones del estado de resistencia baja a alta se observaron con rampas en la dirección positiva a voltajes entre 25 y 30 V (curvas 3, 5). Se informó un resultado similar al nuestro para el cambio resistivo solo en SiO_x con nanocristales de Si y no en muestras de control en artículo [37].

Después de varios ciclos de conmutación, algunas estructuras permanecieron en un estado de alta resistencia cuando se varió el voltaje en la dirección negativa hasta que se alcanzó la ruptura (curva 6). Posiblemente la densidad de defectos y otras modificaciones estructurales causadas por el recocido a alta temperatura, que facilitan la formación de vías conductoras, es muy baja. Después de varios ciclos, los defectos probablemente se eliminan por completo y no sea posible una transición de resistencia alta-baja adicional.

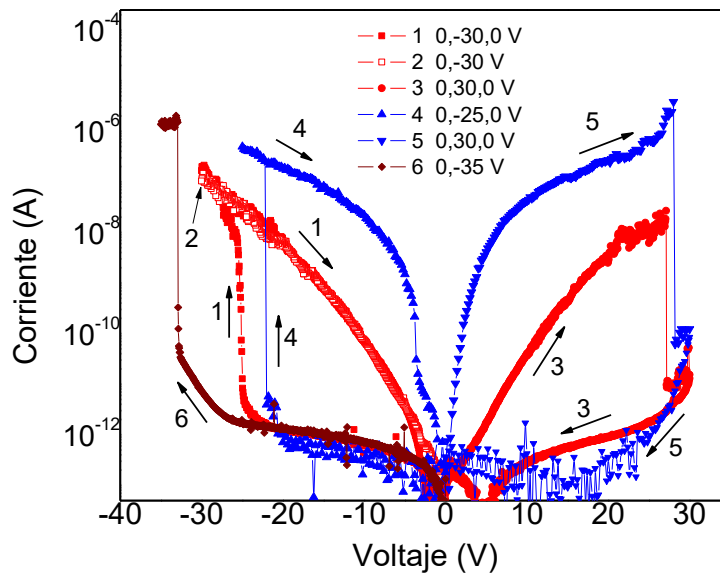


Figura 4-3. Curvas I-V de la estructura c-Si/SiO₂/SiO_{1.3}/Al con 27 nm de espesor en película de SiO_{1.3} recocida a 1000 °C en N₂.

Las curvas de mediciones C-V a alta frecuencia de la estructura de control c-Si/SiO₂/SiO_{1.3}/Al de la Figura 4-4 muestran histéresis, por lo que se confirma que existe una carga negativa atrapada en el aislante después de un ciclo de voltaje completo. Las curvas se obtuvieron al medir con barridos de voltaje consecutivos entre 2 V y un voltaje negativo V_N en ambas direcciones; primero de voltaje positivo a negativo y luego en la dirección opuesta. El V_N se varió entre (-4) y (-14) V con el paso de (-2) V. La curva inicial se midió en el rango (+2, -3) V para evitar la carga de la estructura. El cambio de la tensión del voltaje de bandas planas V_{FB} [88] aumenta con el aumento del valor absoluto de V_N (el recuadro en la Figura 4-4). Por lo tanto, un barrido a (-14) V resulta en $\Delta V_{FB} \sim 0.8$ V correspondiente a la densidad de carga de aproximadamente $4 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-2}$ suponiendo que todos los electrones están atrapados en la interfaz Al / SiO_{1.3}. No se observaron tales cambios, correspondientes a los electrones atrapados en el aislante cuando el voltaje varió entre -3 V y +14 V. Por lo tanto, las mediciones de C-V confirmaron que los electrones están atrapados en el SiO_x solo cuando los voltajes negativos se aplican al electrodo de Al; esto podría ser una posible explicación de la asimetría de las dependencias I-V en la muestra de control (Fig. 4-2).

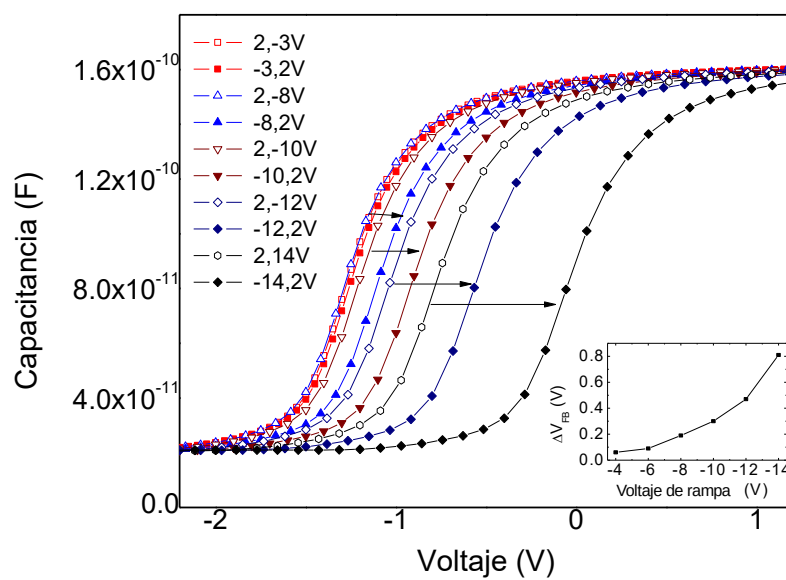


Figura 4-4. Mediciones C-V de estructuras de $c\text{-Si/SiO}_2\text{/SiO}_{1.3}\text{/Al}$ con 27 nm en película SiO_x recocida a 250°C en Ar. El recuadro muestra ΔV_{FB} como función del voltaje negativo V_N en la rampa medida ($+2, V_N$) V.

4.2 Sensores

4.2.1 Caracterización composicional

4.2.1.1 Estructura c-Si / SiO_{1.15} de 40 nm/ Al

Espectros XPS del nivel de Si 2p de películas de SiO_{1.15} de 40 nm recocidas a 250 y 1000 °C se muestran en la Figura 4-5 a) y b) respectivamente. El espectro de la película de control en la Figura 4-5 a) muestra la contribución de los estados de oxidación del Si, de acuerdo con el ajuste se obtuvieron cuatro curvas gaussianas con máximos a 100.7 eV (Si⁺), 101.7 eV (Si²⁺), 102.8 eV (Si³⁺) y 103.8 eV (Si⁴⁺). En la muestra recocida a 1000 °C que vemos en la Figura 4-5 b) se observan picos claramente separados correspondientes al SiO₂ (103.5 eV) estequiométrico y la fase de Si puro con energías de enlaces de 99.4 y 99.8 eV utilizando la adaptación gaussiana del pico de Si puro. Las mediciones XPS indican que la matriz en la que los NC's se forman después del recocido a 1000 °C es de SiO₂.

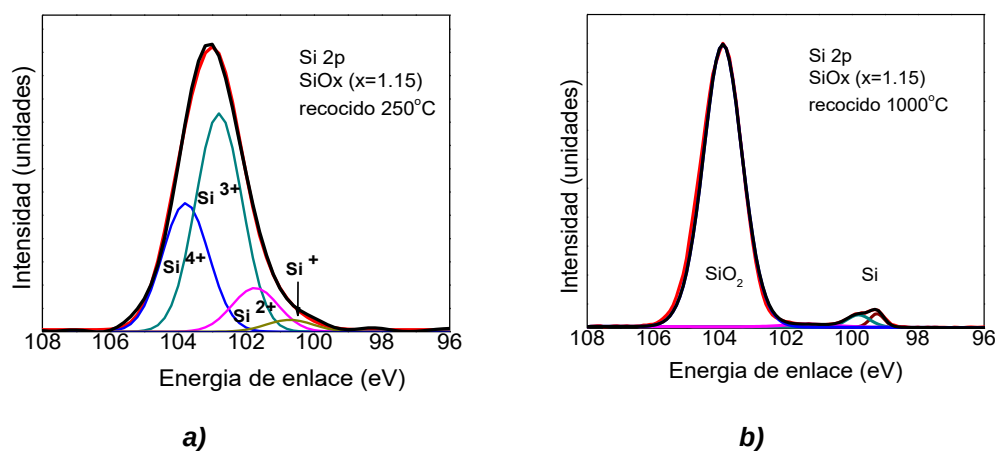


Figura 4-5. Espectros XPS del nivel de núcleo de Si 2p de películas de SiO_{1.15} recocidas a 250°C a) y 1000 °C b). La notación de Si⁺, Si²⁺, Si³⁺ y Si⁴⁺ representan los cuatro estados de oxidación de Si.

4.2.2 Caracterización Estructural

4.2.2.1 Estructura c-Si / SiO_{1.15} de 40 nm/ Al

La Figura 4-6 muestra imágenes de TEM de la sección transversal de: a) una película de SiO_x de control y b) una película de SiO_{1.15} recocida a 1000 °C. La estructura de control muestra un contraste homogéneo de la película de SiO_{1.15} (Figura 4-6 a)), mientras que la estructura de 1000 °C muestra aglomeraciones oscuras resultantes de la agregación

de silicio (Figura 4-6 b). Al realizar un estudio en alta resolución sobre un punto oscuro, se revela que su naturaleza es cristalina (recuadro izquierdo). Una transformada rápida de Fourier aplicada sobre la zona de la imagen de alta resolución HR-TEM (recuadro derecho) revela una disposición periódica de los planos cristalinos. Los diámetros de nanocristales están en el rango de $\sim 4\text{--}6\text{ nm}$ y se distribuyen aleatoriamente en una matriz amorfa a lo largo de la película de $\text{SiO}_{1.15}$ [23] [89]. Adicionalmente, en la muestra con recocido a alta temperatura, se observa una película delgada de SiO_2 (libre de NC's) de $\sim 5\text{ nm}$ en la superficie de la película, probablemente producida por la exposición al aire, como se mencionó anteriormente.

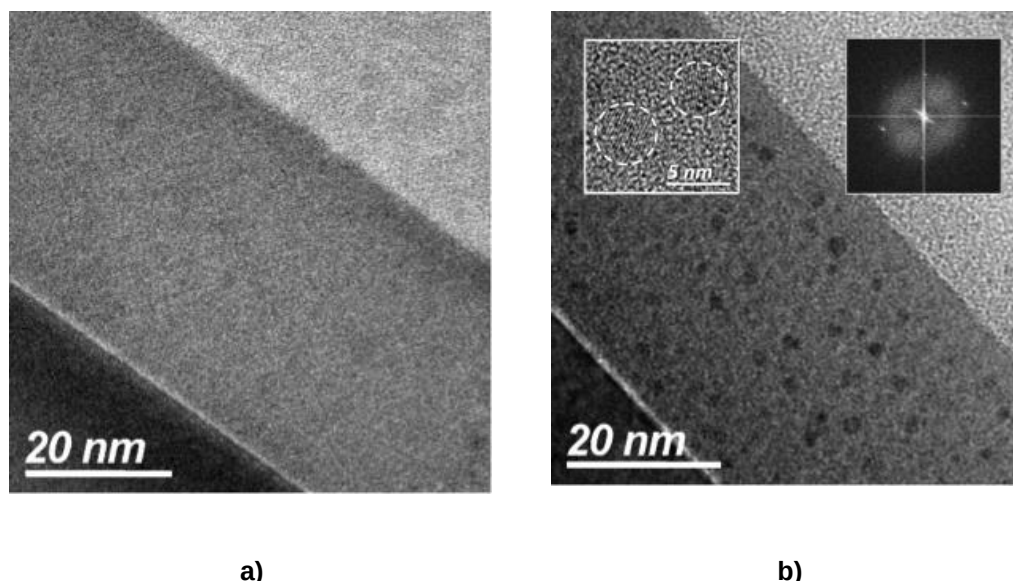


Figura 4-6. Imágenes transversales de TEM de una muestra de control de SiO_x con $x=1.15$ a), y muestra recocida a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ b). El recuadro de la izquierda es una imagen HRTEM de dos cristales y el recuadro de la derecha es una Transformada rápida de Fourier del área seleccionada de nanocristales de Si.

4.2.3 Caracterización Eléctrica

4.2.3.1 Estructura c-Si / $\text{SiO}_{1.15}$ de 40 nm/ Al

La Figura 4-7 a) muestra las mediciones I-V de las estructuras c-Si / $\text{SiO}_{1.15}$ / Al, recocidas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ b). Las características se midieron en oscuridad y bajo iluminación con luz roja, verde, azul, UV y luz cálida ($2.23, 1.9, 2.4, 0.225$ y 0.81 mW/cm^2 respectivamente). La corriente en oscuridad a voltajes positivos se debe a los electrones inyectados desde el sustrato de Si en el óxido, que luego se canalizan entre las

nanopartículas vecinas hacia el electrodo de Al. Se midieron características casi simétricas en la estructura con nanopartículas de a-Si a voltajes mayores de 4 V (recuadro en la Figura 4-7 a)), mientras que en la estructura con NC's la corriente aumenta más rápidamente a voltajes positivos (recuadro en Figura 4-7 b)). Sin embargo, la relación de corrientes que fluyen bajo polarización directa (voltaje positivo V_g en el electrodo superior para el sustrato de Si de tipo n) y polarización inversa ($V_g < 0$) a $V_g = \pm 4$ V es aproximadamente un orden de magnitud. Esta es una diferencia importante entre las estructuras de nanocristales estudiadas aquí y las reportadas en [90] [61] donde la corriente en dirección positiva es mucho más alta que en dirección inversa, aproximadamente dos órdenes de magnitud o más.

Otra diferencia entre las dependencias de corriente en oscuridad en los recuadros de la Figura 4-7 es el voltaje al que se produce el aumento exponencial de corriente. Para la estructura con partículas a-Si es de aproximadamente 2 V, mientras que para la estructura de NC's es más alta, ~ 3 y -3.5 V respectivamente. Esta observación va de acuerdo con los resultados de XPS, que muestran la separación de fase completa y la formación de fase de Si en SiO_2 estequiométrico después del recocido a 1000°C .

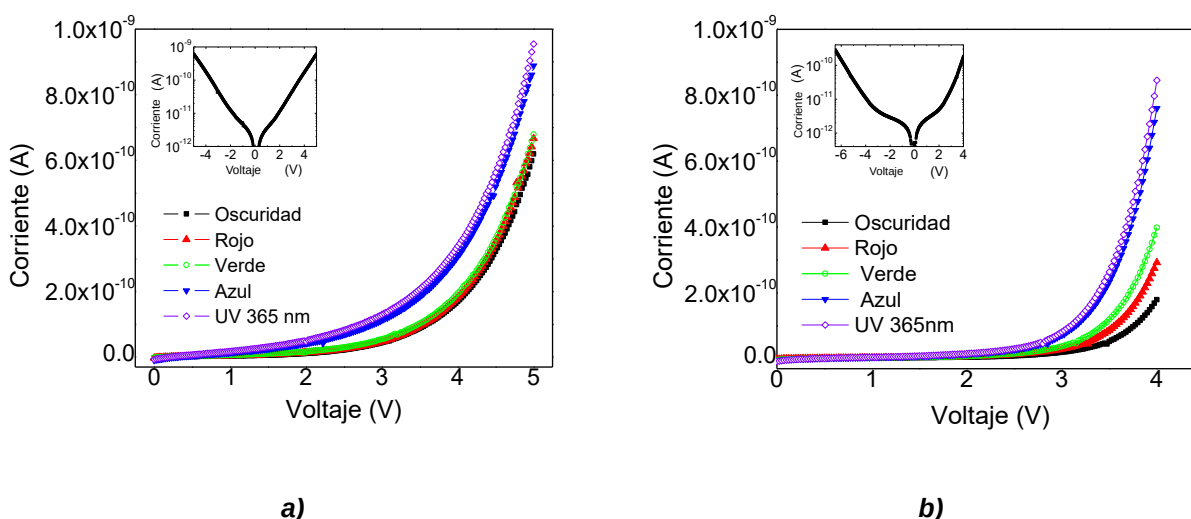


Figura 4-7. I-V de estructuras c-Si / $\text{SiO}_{1.15}$ / Al, recocidas a 700 a) y 1000°C b) en oscuridad y bajo iluminación con luz roja, verde, azul y UV. Las figuras insertadas muestran características en oscuridad en una escala semilogarítmica medida en ambas direcciones.

Para ambos tipos de estructuras, las luces UV y azul causan un aumento significativo de la corriente, mientras que la luz verde y roja conducen a cambios muy pequeños. Cabe señalar que la potencia óptica del LED azul es ~ 10.6 veces mayor que la

del LED UV, lo que implica que la fotorespuesta a la luz azul es pequeña en comparación con la respuesta UV. Una diferencia entre las características de I-V es la mayor corriente bajo iluminación de luz roja y verde de la estructura recocida a 1000 °C

La capacidad de respuesta de los dos tipos de estructuras a 4 V aplicadas en el contacto superior se muestra en la Figura 4-8. Se ve claramente que la estructura con nanocristales muestra una mayor capacidad de respuesta a la luz UV y es mucho más apropiada para la aplicación en sensores UV, aunque la respuesta a las longitudes de onda verde y roja también es mayor. Cabe señalar que la capacidad de respuesta real probablemente sea mayor que la de la Figura 4-8, que se calculó utilizando el contacto Al superior como área activa. Como el contacto de Al es grueso, la luz no penetra debajo de él. Sin embargo nuestros resultados obtenidos indican que la capacidad de respuesta obtenida es mucho mayor que la foto-respuesta UV observada por un fotodetector de nanocables de GaN decorado con nanopartículas de Pt [91], así como los resultados obtenidos por fotodiodos basados en GaN [92].

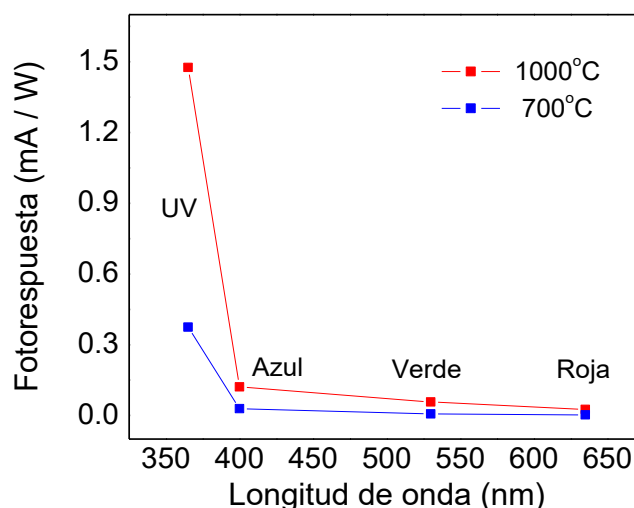


Figura 4-8. Fotorespuesta a 4 V de la estructura con NC's de Si (curva roja) y nanopartículas de a-Si (curva azul).

Las Figuras 4-9 a) y b) muestran las dependencias I-V en la oscuridad y bajo luz cálida y la iluminación UV medida en configuración lateral, es decir, entre dos contactos superiores, en muestras recocidas a 700 y 1000 °C. En esta configuración, la corriente fluye desde el contacto de Al con polarización negativa a través de la capa de SiO_{1.15}, el sustrato de Si y nuevamente a través de SiO_{1.15} hasta el contacto con polarización positiva.

Los resultados en las gráficas insertadas de la Figura 4-7 indican que el efecto de la sensibilidad selectiva a los rayos UV también existe cuando se inyectan electrones desde el electrodo de metal superior al $\text{SiO}_{1.15}$ a voltajes de compuerta negativos, así como desde el sustrato de Si a voltaje positivo (Figura 4-9).

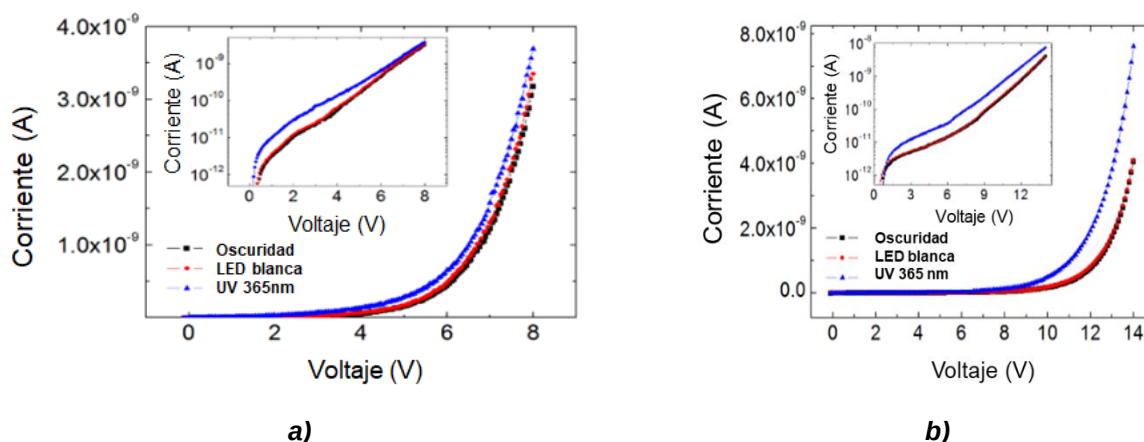


Figura 4-9. Mediciones I-V en configuración lateral en oscuridad, bajo luz cálida y UV de muestras recocidas a 700 a) y 1000 °C b). Las figuras insertadas muestran las mismas dependencias en escala semi-logarítmica.

4.2.3.2 Estructura c-Si / $\text{SiO}_{1.15,1.3}$ de 50 y 100 nm/ Al

Después de obtener los resultados de la estructura anterior c-Si / $\text{SiO}_{1.15}$ de 40 nm/ Al, se decidió fabricar nuevas estructuras agregando recocido a 800 °C, composición de $x=1.3$ y los espesores de 50, 100 nm. Enseguida se presentan los resultados más relevantes.

Las mediciones I-V de las muestras se llevaron a cabo en oscuridad y bajo iluminación roja, verde, azul y UV (3.71, 1.03, 1.31, 0.335 mW/cm² respectivamente). La Figura 4-10 muestra la densidad de corriente a través de estructuras de Al / SiO_x / Si con capas de $\text{SiO}_{1.15}$ de 100 nm de espesor, recocidas a 700, 800 y 1000 °C. Se observa que la corriente bajo iluminación es más alta que la corriente en oscuridad en todas las estructuras para voltajes de polarización tanto positivos como negativos en el contacto superior.

La fotorespuesta depende de la energía del fotón, por lo tanto, las corrientes más altas se obtuvieron bajo el efecto de luz azul y UV. En la Figura 4-10 a) y b), se observa que aproximadamente a 3 y -3 V, la corriente a través de la capa de SiO_x recocida a 700 y 800 °C comienza a aumentar significativamente bajo el efecto de la iluminación azul y UV. Sin embargo, la muestra recocida a 1000 °C la corriente aumenta ~ 8 V y para voltajes de

polarización negativa, el aumento de corriente es muy pequeño (Figura 4-10 c)). Finalmente, para el caso de las muestras de control, no se observó fotosensibilidad selectiva.

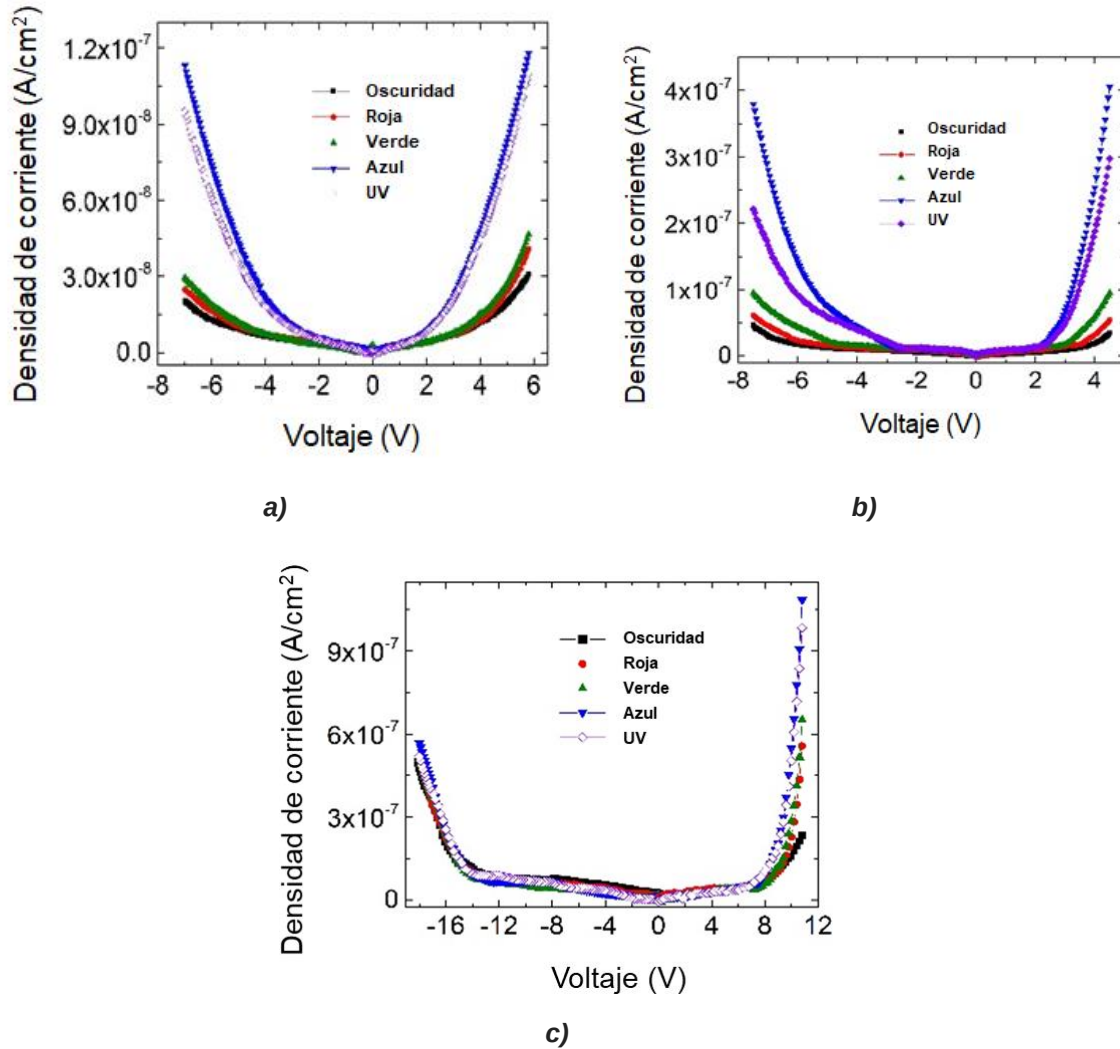


Figura 4-10. Densidad de corriente a través de estructuras MOS con capa de SiO_x ($x = 1.15$) que tiene un espesor de 100 nm recocido a 700 a), 800 b) y 1000 °C c).

Las curvas de la Figura 4-10 se obtuvieron de estructuras con contactos superiores no transparentes, lo cual indica dos posibles fenómenos en la generación de fotoportadores: se pueden generar por fuera del volumen sombreado por el contacto: i) en las nanopartículas de Si de la capa de $\text{SiO}_{1.15}$ y ii) en la oblea de Si. Parte de los fotoportadores generados se difunden lateralmente en el volumen debajo del contacto y contribuye a la corriente total a través del SiO_x .

Es de esperarse que la contribución de la fotocorriente por parte de las nanopartículas de Si sea mínima, en comparación a la corriente transversal entre la oblea de Si y el contacto de aluminio, considerando lo siguiente: a) la movilidad de los portadores en materiales amorfos es muy baja [93], b) el camino libre medio de electrones en el SiO_2 es de 3-4 nm [94] y c) el diámetro del contacto superior es mucho mayor que el espesor de la película. Por lo tanto, probablemente la fotorespuesta se debe a los portadores generados en la oblea de Si, que se difunden en el área debajo del electrodo superior y se inyectan en el $\text{SiO}_{1.15}$.

Una explicación de la selectividad de respuesta a diferentes luces es la siguiente, el fotón de la luz UV (3.4 eV) y azul (3.1 eV), excita electrones de los pares e-h ≥ 2 eV por encima de la banda de conducción de Si, proporcionando suficiente energía para su inyección en el SiO_x a voltajes de compuerta > 2 V (Figura 4-10 a), b)) y > 8 V (Figura 4-10 c)). Los electrones generados por la luz roja y verde se excitan $\lesssim 1.2$ eV por encima de la banda de conducción de Si y solo una pequeña fracción de ellos puede ingresar al aislante con el mismo campo eléctrico.

El hecho de que se requiera un voltaje más alto para la inyección de portadores en estructuras MOS recocidas a 1000 °C, puede estar relacionado con el cambio de la composición de la matriz de SiO_x . Para la inyección de huecos a voltajes de polarización negativa la barrera en la interfaz Si/ SiO_x es mayor que la barrera que deben atravesar los electrones con polarización positiva. Para un SiO_2 estequiométrico, las barreras energéticas para electrones y huecos son de ~ 3.3 eV y 4.5 eV, respectivamente [95].

La fotosensibilidad débil a $V_g < 0$ en la Figura 4-10 c) también puede estar relacionada con la formación de una matriz estequiométrica de SiO_2 tras el recocido a 1000 °C. Hay dos razones posibles: 1) la luz UV y azul no proporcionan suficiente energía para que los huecos foto-excitados superen la barrera energética más grande en la interfaz cSi/ SiO_x ; 2) parte de la corriente a través del aislante puede ser el resultado de electrones inyectados desde el electrodo superior debido a la barrera de potencial de Al/ SiO_2 relativamente baja, ~ 3.2 eV [96]. Por otro lado, las mediciones I-V en las estructuras de Al / SiO_x / SiO_2 / Si, con un óxido térmico de 12 nm y una capa de SiO_x ($x = 1.15$) de 50 nm en la parte superior confirmaron la suposición anterior que la foto respuesta es resultado de inyección de portadores excitados del sustrato, porque no se observó contribución de fotocorriente bajo iluminación.

Mecanismo de Transporte

Para determinar el mecanismo de transporte de las cargas móviles en las capas de SiO_x recocido, las dependencias I-V medidas se presentaron en coordenadas correspondientes a la emisión de Poole-Frenkel, Schottky y al tunelaje Fowler-Nordheim [38]. La Figura 4-11 representa las características I-V de la Figura 4-11 b) bajo iluminación de luz azul y UV en coordenadas Fowler-Nordheim. Existe una dependencia lineal en los voltajes $V_g > 3 \text{ V}$ (Figura 4-11 a)) y $V_g < -6 \text{ V}$ (Figura 4-11 b)), es decir, cuando comienza el flujo de corriente a través de la capa de SiO_x (Figura 4-11 b). La pendiente de las curvas en la Figura 4-11 b) es mayor, lo cual está de acuerdo con la suposición de que la barrera para huecos en la interfaz de oblea Si / SiO_x es más alta que la barrera para electrones. Se obtuvieron dependencias lineales similares para estructuras recocidas a 700 y 1000 °C solo en las coordenadas de Fowler-Nordheim. El mecanismo que limita la corriente bajo iluminación de luz azul y UV determinada en este trabajo es diferente a lo reportado en la ref. [13] para capas de SiO_x recocidas a 700 °C, donde se encontró la emisión de Poole-Frenkel; sin embargo, las características I-V en la ref. [13] se midieron en oscuridad y el grosor de las películas de SiO_x -Si-NC's fue $> 1 \mu\text{m}$.

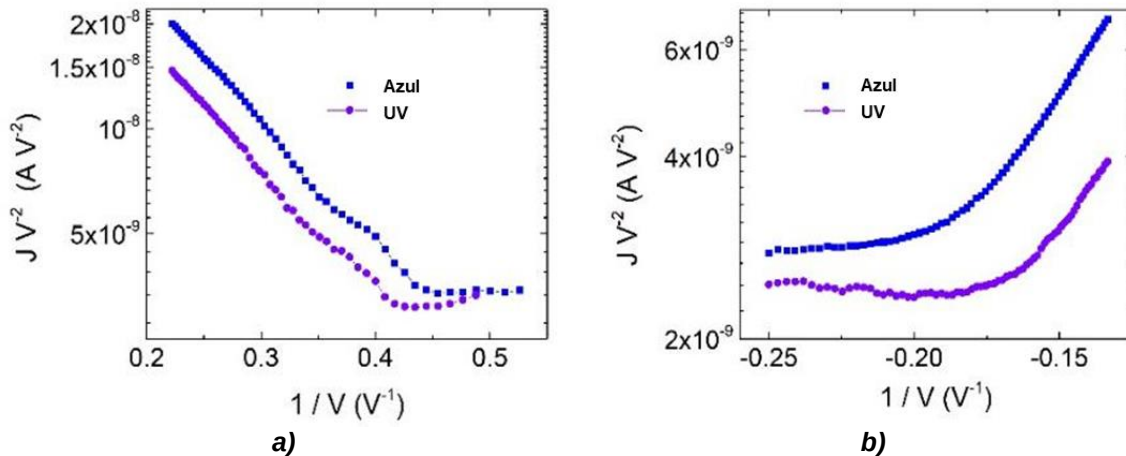


Figura 4-11. Mediciones I-V presentadas en coordenadas Fowler-Nordheim en voltajes de compuerta positivo a) y negativo b) de estructuras MOS con capa de SiO_x ($x = 1.15$, 100 nm) recocida a 800 °C, bajo iluminación de luz azul y UV.

Fotorespuesta (R)

La Figura 4-12 muestra la Fotorespuesta (R) de estructuras recocidas a 700, 800 y 1000 °C con $x = 1,15$ y un espesor de 100 nm. La definición de R es:

$$R = I_{ph} / (W \times A)$$

Donde la fotocorriente (I_{ph}) es igual a $I_{light} - I_{dark}$, W es potencia óptica y A es el área del dispositivo. Los resultados de la Figura 56 se obtuvieron con voltajes de polarización positivos y negativos correspondientes al inicio de inyección de portadores en el aislante, en condiciones de oscuridad. La mayor capacidad de respuesta se encontró bajo iluminación con luz UV, en ambas polaridades de voltaje, para todas las estructuras. La foto respuesta a $V_g > 0$ es mayor que la de $V_g < 0$ y aumenta con la temperatura de recocido (Figura 4-12 a)). A $V_g < 0$ se obtuvieron los valores más altos de R para la estructura recocida a 800 °C (Figura 4-12 b)).

Como se señaló anteriormente, el recocido a 1000 °C conduce a la formación de una barrera de energía más alta para huecos que hace que su inyección sea ineficiente en la banda de valencia del aislante. Esto explica la muy baja fotorespuesta, incluso para la luz ultravioleta, de la estructura recocida a 1000 °C a $V_g < 0$. Debe señalarse que la fotorespuesta se calculó tomando el área superior del electrodo como área activa, mientras que el área real que contribuye a la fotocorriente, según el modelo propuesto, es mucho más pequeña. Esta área es proporcional al perímetro del contacto superior y la longitud de difusión de los fotoportadores en silicio.

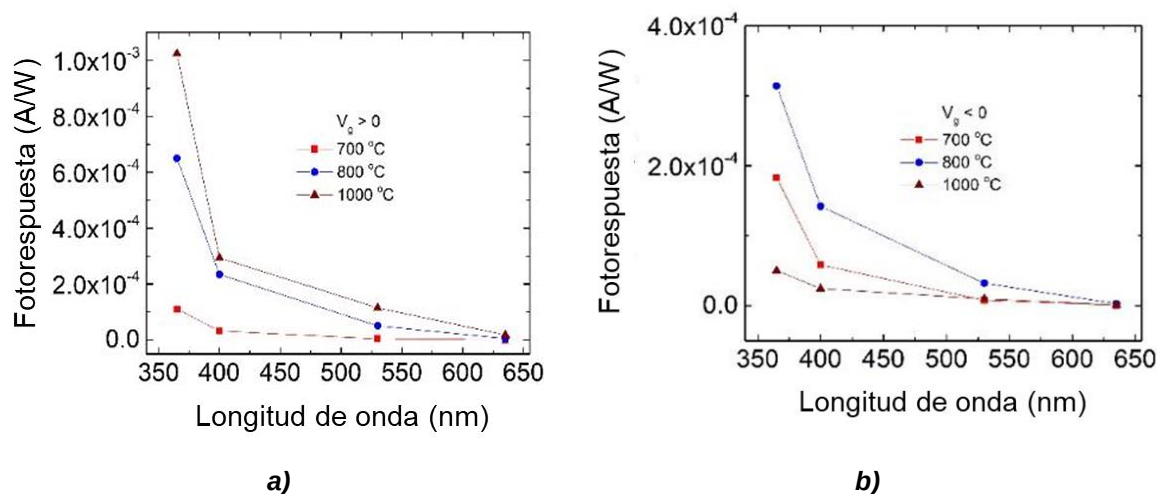


Figura 4-12. Fotorespuesta (R) en voltajes de polarización de compuerta positiva a) y negativa b) de estructuras con $x = 1.15$ recocida a 700, 800 y 1000 °C. R se calculó a $V_g = 4.25$ y -6.5 V para las estructuras recocidas a 700 y 800 °C, y a $V_g = 10$ V y -16 V para la estructura recocida a 1000 °C.

La Figura 4-13 representa las características I-V y Fotorespuesta de una estructura con $x = 1.3$ recocida a 800 °C. Se ve que el aumento del índice estequiométrico x tiene un efecto similar al aumento de la temperatura de recocido. La inyección de los

portador en el SiO_2 en oscuridad comienza con voltajes más altos, $V_g \sim 8.75$ y -12.5 V (Figura 4-13 a)), en comparación con los de la capa con $x = 1.15$ (Figura 4-10 b)).

En la Figura 4-13 b) se compara la fotorespuesta de las capas con $x = 1.3$ y 1.15 . La estructura con $x = 1.3$ muestra una mejor selectividad a la luz UV. Por ejemplo, al comienzo de la inyección en oscuridad, $V_g = 8.75$ V para la estructura con $x = 1.3$, las relaciones entre las sensibilidades a la luz UV y azul ($R_{\text{UV}} / R_{\text{blue}}$) son ~ 4.2 y 2.8 para las capas con $x = 1.3$ y 1.15 , respectivamente. Una desventaja de la estructura MOS con $x = 1.3$ es su baja fotorespuesta, aunque aumenta ligeramente con el voltaje de polarización de la compuerta (Figura 4-13 b)).

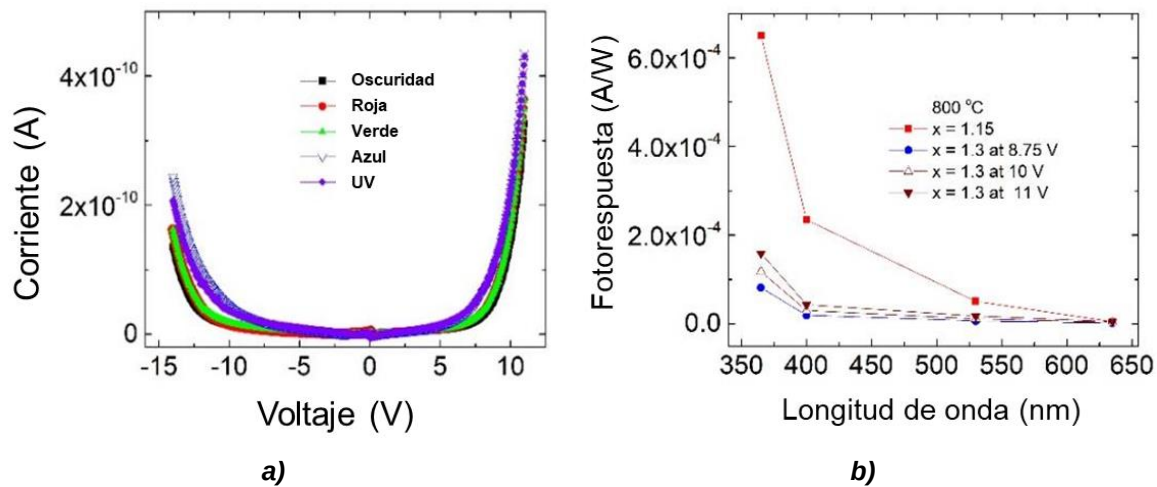


Figura 4-13. Mediciones I-V a) y capacidad de respuesta a $V_g = 8.75$, 10 y 11V b) de una estructura con $x = 1.3$ y espesor del SiO_x de 100 nm recocida a 800 °C. En b) también se muestra la capacidad de respuesta de una estructura con $x = 1.15$ (curva roja), recocida a 800 °C.

Mediciones C-V

Se llevaron a cabo mediciones C-V de alta frecuencia (100 kHz) para aclarar el mecanismo que conduce a la fotosensibilidad selectiva observada. La Figura 4-14 muestra las dependencias C-V de la estructura MOS con capa de $\text{SiO}_{1.15}$ de 100 nm de espesor y recocida a 800 °C. El rango de voltaje seleccionado (2,-6) V es apropiado para observar la variación de la capacitancia de inversión en función de voltaje bajo iluminación. La iluminación con luz de las cuatro longitudes de onda conduce a un aumento de la capacitancia en inversión (C_{inv}), por encima de su valor en oscuridad ($C_{\text{inv}}^{\text{dark}}$), un efecto bien conocido por las estructuras MOS [38].

Puede notarse que, bajo iluminación azul y UV la C_{inv} comienza a disminuir con un $V_g < -3$ V y la estructura entra en modo de agotamiento profundo. Sin embargo, cuando la estructura se encuentra bajo iluminación roja o verde, no se observa disminución en la C_{inv} . El agotamiento profundo resulta de la inyección de los portadores minoritarios en Si en el aislante, lo que conduce a un aumento de la región de agotamiento. El resultado obtenido sugiere que las luces azul y UV proporcionan suficiente energía a una fracción de los huecos de los pares electrón-hueco (e-h) fotogenerados, para superar la barrera de c-Si/SiO_x a $V_g < -3$ V e inyectarse en la banda de valencia de SiO_x.

Se realizó una corrección de la resistencia en serie de las mediciones C-V para obtener el valor real de la capacitancia en acumulación (C_{acc}) en oscuridad [88], así como la corriente de fuga se eliminó cuando fue necesario usando el método de dos frecuencias [97]. Para realizar dichas correcciones, se emplearon los datos obtenidos de las mediciones a alta frecuencia: 100kHz y 1 MHz. Finalmente, la permitividad relativa (ϵ_r) de las capas de SiO_x recocido se calculó a partir de las mediciones C-V.

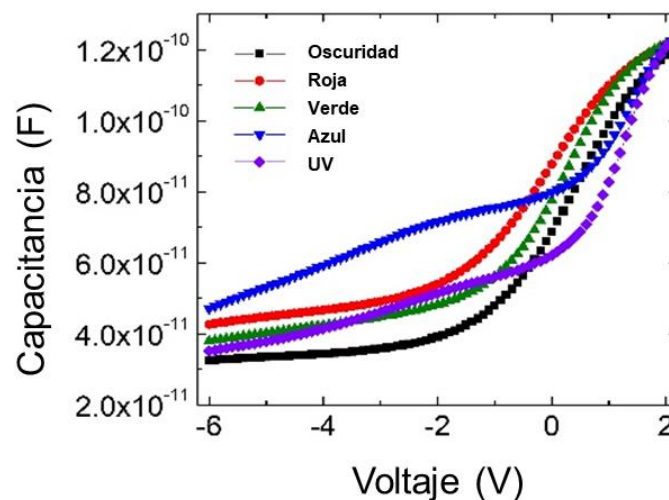


Figura 4-14. Mediciones de C-V de la estructura MOS con capa de SiO_x ($x = 1.15$, 100 nm) recocida a 800 °C a una frecuencia de 100 kHz en el rango de voltaje (2, -6). Las curvas se obtuvieron en oscuridad y bajo iluminación con LED rojo, verde, azul y UV.

Los valores obtenidos para la constante dieléctrica (ϵ_r) indican que cuando estos disminuyen, es porque hay un aumento de oxígeno y de la temperatura de recocido (Tabla 8), es decir que las capas con una “x” más grande tienen una composición más cercana a SiO₂. Adicionalmente, se ha reportado que la variación de la composición de la

estequiometría “x” es dentro de un rango entre 0.98-1.74, le corresponde un valor de constante dieléctrica (o permitividad relativa) ente 5.34-3.52 [98].

Por otro lado, los valores de ϵ_r que se obtuvieron en este trabajo están por encima del rango de lo reportado en la Ref [98], sin embargo, dichos resultados corresponden a capas depositadas por r.f. sputtering. También se reportaron valores de ϵ_r entre ~ 4.6 y 6.5 para capas depositadas por sputtering con magnetrón y blancos de silicio en ambiente de oxígeno y variaciones en el flujo [36].

La pequeña variación en las constantes dieléctricas de las capas con la misma composición y temperatura de recocido puede deberse a que existe una pequeña diferencia de 2 a 3 nm entre el grosor real y el grosor utilizado en los cálculos. Tal diferencia es posible ya que se usaron muestras con electrodos superiores en las mediciones C-V, y sin contactos en las mediciones de elipsometría.

Tabla 8. Resultados de permitividad relativa.

Índice Estequiométrico (x)	Temp. Recocido (°C)	Permitividad Relativa (ϵ_r)
1.15	700	6.9
		6.6
	800	6.2
		6.0
	1000	5.6
		5.4
1.3	700	6.5
		6.3
	800	6.2
		6.0
	1000	5.1
		5.1

4.2.4 Caracterización óptica

4.2.4.1 Estructura c-Si / SiO_{1.15,1.3} de 50 y 100 nm/ Al

Los resultados obtenidos por la técnica de elipsometría con respecto al grupo de muestras para sensores se pueden ver en la Tabla 9. Los espesores se obtuvieron mediante

los siguientes modelos: Tauc-Lorentz para las muestras de control y el Bruggeman Effective Medium Approximation para el material mixto de una matriz amorfa con inclusiones de Si.

Tabla 9. Espesor e índice de refracción de las películas recocidas.

Índice Estequiométrico (x)	Temp. Recocido (°C)	Espesor Nominal (nm)	Espesor - Elipsometría (nm)	Índice de Refracción (n)
1.15	700	50	46.3	1.90
		100	75.8	1.88
	800	50	44.3	1.86
		100	73.6	1.88
	1000	50	44.7	1.72
		100	72.7	1.74
1.3	700	50	45.2	1.77
		100	79.8	1.75
	800	50	45.1	1.78
		100	77.6	1.76
	1000	50	44.4	1.67
		100	74.6	1.69

4.3 Películas obtenidas por erosión iónica (sputtering)

Los depósitos por sputtering se realizaron con la intención de obtener SiO_x mediante esta técnica para estudiar sus propiedades a diferencia de las muestras obtenidas por evaporación térmica, siendo esta última el método utilizado en los últimos años por el equipo de investigadores de UABC en coordinación con la Academia de Ciencias de Bulgaria.

4.3.1 Muestra SVO-0617

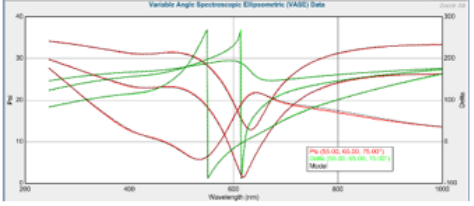
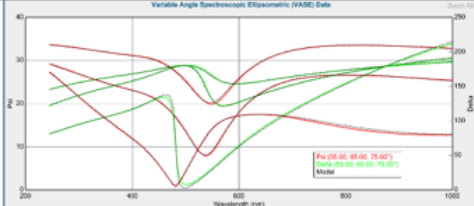
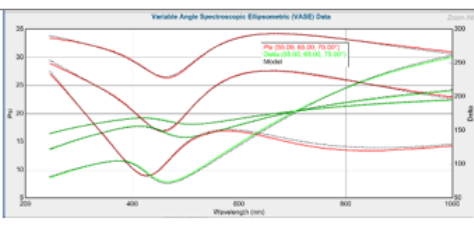
Se obtuvo una película de Si depositada sobre vidrio, empleando la técnica de r.f. sputtering. Se erosionó un blanco de Si durante 5 min, a una potencia de 120 watts, con una presión de trabajo de 5 mTorr en atmósfera de argón. La película depositada posee diferentes espesores los cuales se observan en la Figura 4-15 con un cambio de color; siendo el azul el más grueso y amarillo el más delgado con una variación de ~30 nm.



Figura 4-15. Imagen de un depósito de Si sobre vidrio a temperatura ambiente, 120 watts, 5 mTorr y 5 min de depósito.

En la tabla 10 podemos ver los modelos de elipsometría empleados para determinar los espesores de cada una de las zonas de color. Los resultados obtenidos indican que los espesores son: 84.44 nm (azul), 68.53 nm (rosa) y 52.41 nm (amarillo), respectivamente. El modelo empleado fue el de a-Si parametrizado por ser el que presentó un mejor ajuste, es decir menor MSE (error cuadrático medio).

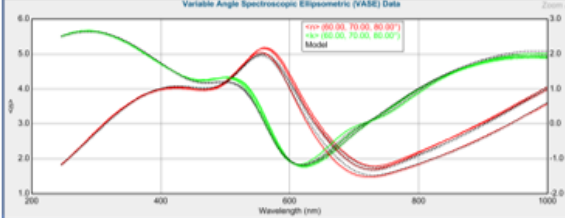
Tabla 10. Modelos de elipsometría para depósitos de Si por Sputtering.

Región Azul Capa #1: a-Si Grosor de 84.44 nm Rugosidad de 0.17nm MSE de 4.517	
Región Rosa Capa #1: a-Si Grosor de 68.53 nm Rugosidad de 0.35nm MSE de 5.749	
Región Amarillo Capa #1: a-Si Grosor de 52.41nm Rugosidad de 0.88nm MSE de 7.615	

4.3.2 Muestra SV3-1217

Se obtuvo el depósito de una película por r.f sputtering sobre vidrio, empleando un flujo de Ar+O₂, un blanco de Si, una potencia de 80 watts, una presión de trabajo de 5 mTorr y un tiempo de depósito de 10 min. El espesor determinado de la película por elipsometría es de 103.3 nm, con un error medio de 11.8 y una composición de Silicio parametrizado como se observa en la Tabla 11 [99]. En la Figura 4-16 se muestra el depósito obtenido y evidentemente posee un color más homogéneo a comparación del depósito obtenido en Ar.

Tabla 11. Medición del espesor de la película por elipsometría.

3	Espesor: 103.33 nm MSE: 11.8	Capa 1: a-Si parametrizado Sustrato: Cauchy	
----------	---	--	--

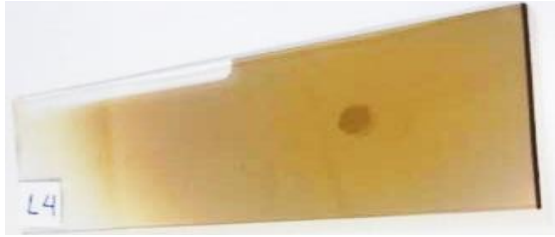


Figura 4-16. Depósito con flujo de Ar + O₂ sobre vidrio durante 10 min.

4.3.3 Muestra SS4-1217

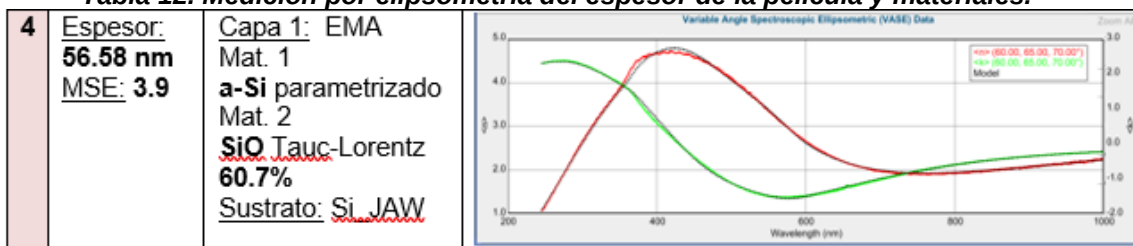
El depósito realizado sobre p-Si a 80 watts, con una temperatura de 100 °C y una presión de 5 mTorr durante 5 min se observa en la Figura 4-17. Sobre la película se depositaron contactos de Al en el evaporador térmico, lo que observamos de un color gris claro en forma de cuadro.



Figura 4-17. Depósito de Si sobre Si tipo p a 100 °C durante 5 min.

En la Tabla 12 observamos que el espesor de la película fue de 56.58 nm con un MSE de 3.9, se utilizó un modelo EMA donde se obtuvo que hay un 60.7% de SiO modelado por Tauc-Lorentz y un 39.3% de a-Si parametrizado. Además, es evidente que las constantes ópticas son muy diferentes a los depósitos anteriores. En este depósito tenemos un índice de refracción, $n=4.7$ a 400 nm, cercano a lo reportado para silicio en la ref. [100], donde emplean el modelo EMA para estimar el grosor de la rugosidad de la capa cuando se conocen las constantes ópticas de una muestra sólida. El modelo EMA emplea el método FDTD (del inglés finite-difference time-domain) que emplea cálculos de los principios de las ecuaciones de Maxwell para calcular la respuesta elipsométrica de superficies rugosas.

Tabla 12. Medición por elipsometría del espesor de la película y materiales.



4.3.4 Muestra SC10-1118 y Muestra SS10-1118

En la Figura 4-18 observamos el depósito de películas en dos diferentes sustratos, uno de cuarzo (muestra circular) y el otro de silicio tipo p. Este experimento se realizó a una temperatura de 350 °C, 80 watts, 5 mTorr con un tiempo de limpieza de 15 min y un tiempo de depósito de 60 min en ambiente de Argón.



Figura 4-18. Depósitos de Si por sputtering sobre sustrato de cuarzo y silicio, durante 60 min a una temperatura de 350 °C.

Para lograr un buen control de la temperatura fue necesario programar el controlador Eurotherm 2408 del sistema calefactor de 6 lámparas (Figura 4-19) para un funcionamiento automático [101].

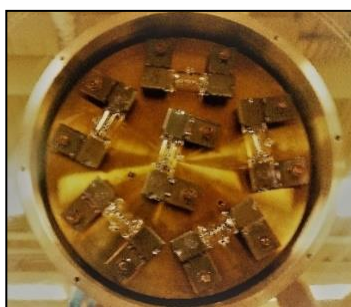


Figura 4-19. Sistema calefactor con 6 lámparas.

El depósito realizado sobre cuarzo con número de control SC10-1118 y el depósito sobre silicio con número de control SS10-1118, fueron analizados en RAMAN para obtener los diferentes espectros, tanto de cuarzo limpio como de los depósitos sobre cuarzo y sobre silicio puro. En la Figura 4-20 tenemos en color rojo la curva de cuarzo limpio mostrando picos en 440, 490, 605 y 800cm⁻¹ similar a lo reportado en [102]. El espectro azul representa

el depósito obtenido sobre cuarzo con un pico a los 488 cm^{-1} , similar a lo reportado en [103] con una diferencia de 8 cm^{-1} , que podría ser debido al oxígeno presente. El espectro en color negro muestra un pico intenso a 518 cm^{-1} del sustrato de Si, ocultando el depósito [103].

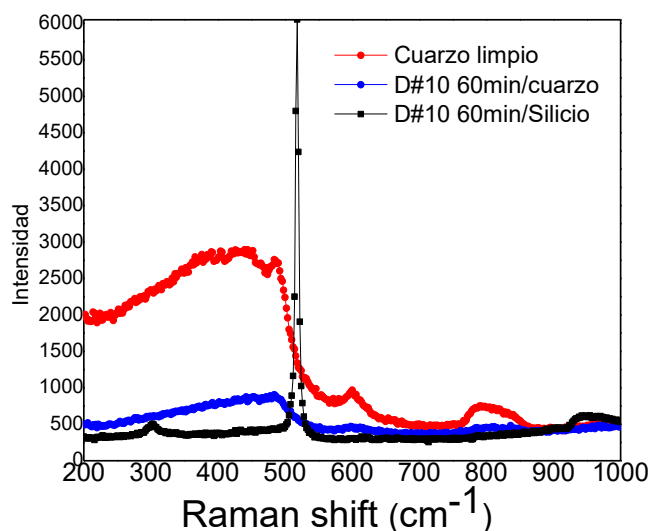


Figura 4-20. Espectro RAMAN de cuarzo (curva roja), depósito de SiO_x sobre cuarzo (curva azul) y depósito de SiO_x sobre oblea de Si (curva negra).

La muestra SS10-1118 con sustrato de silicio obtenida por sputtering a 80 watts, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, a 5 mTorr con 15 min de limpieza y 60 min de depósito fue analizada por elipsometría para identificar el espesor del depósito con un modelo EMA se obtuvo un valor de $\sim 374\text{ nm}$, como se indica en la Tabla 13. Una primera capa contiene óxido nativo de $\sim 3.5\text{ nm}$, enseguida la capa 2 es una mezcla de a-Si parametrizado en 79.9%, poly-Si en 15.3% y SiO en 4.8%. Las constantes ópticas n , k a 632.7 nm son de 4.13 y 0.27 respectivamente como se observa en la Figura 4-21.

Tabla 13. Modelo EMA y constantes ópticas para el depósito de SiO_x

Silicio tipo P	
Rugosidad	0.81 nm
Capa 2	EMA 373.56nm a-Si parameterized - 79.9% poly-Si annealed McGahan comp - 15.3% SiO (Tauc Lorentz) - 4.8%
Capa 1	3.5nm de oxido nativo (NTVE_JAW)
Sustrato	0.3mm de Si
MSE	8.370
n,k a 55° y 632.7nm	n=4.13 y k=0.27

Opt. Const. of EMA vs. nm

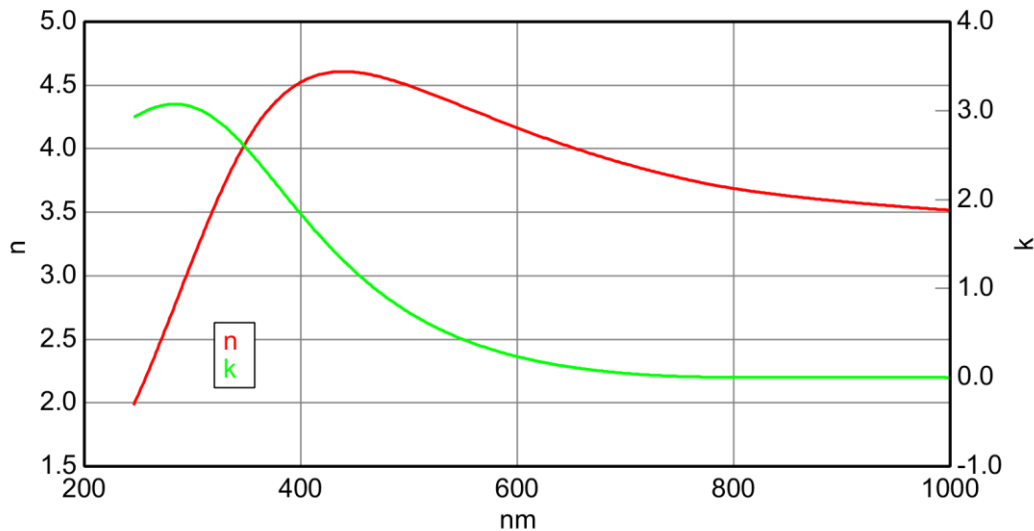


Figura 4-21. Constantes ópticas n (índice de refracción) y k (coeficiente de extinción) a 55° del depósito de a-Si sobre oblea de Si.

Se realizó un SEM/EDS análisis (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) a la muestra SS10-1118 que contiene un depósito sobre sustrato de silicio para conocer su composición elemental y superficie. Primeramente, como punto de referencia se analizó la oblea de Si, encontrando una composición de 100% silicio y con un pico característico de energía de 1.73 keV como se observa en el espectro EDS de la Figura 4-22. Posteriormente, se analizó la muestra con el depósito de SiO_x y se encontró un porcentaje atómico de 95.15% y 97.18% de masa de silicio, para el oxígeno 4.85% de peso atómico y 2.82% de masa reportado en la Figura 4-23, similar a lo encontrado por elipsometría. En las imágenes SEM observamos la uniformidad del material en el área analizada.

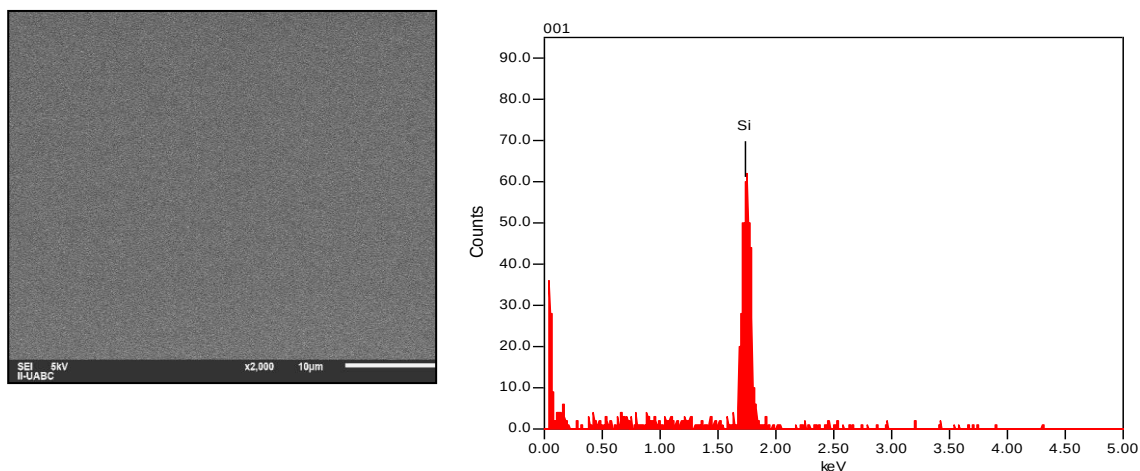


Figura 4-22. EDS a oblea de Si con Si al 100%.

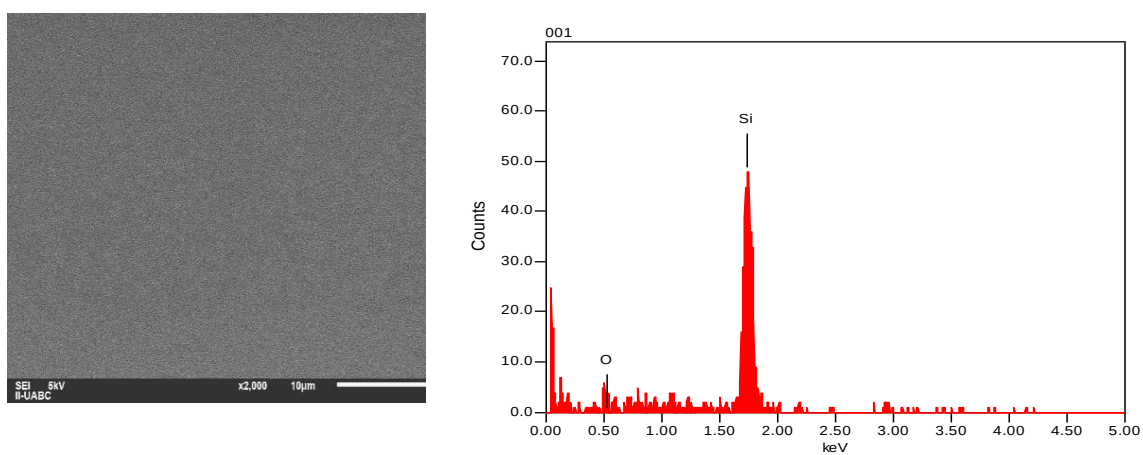
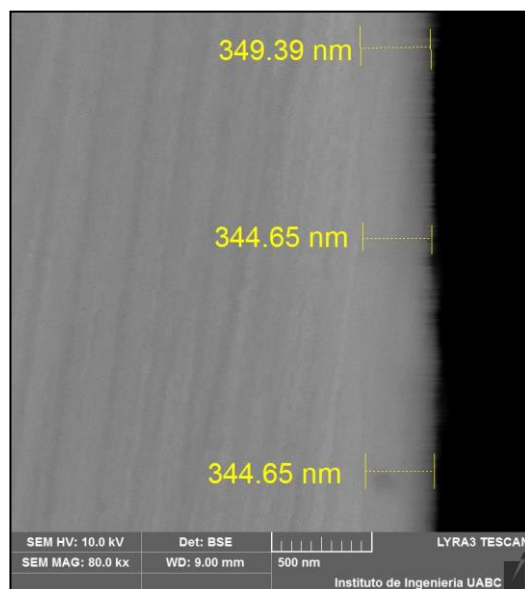
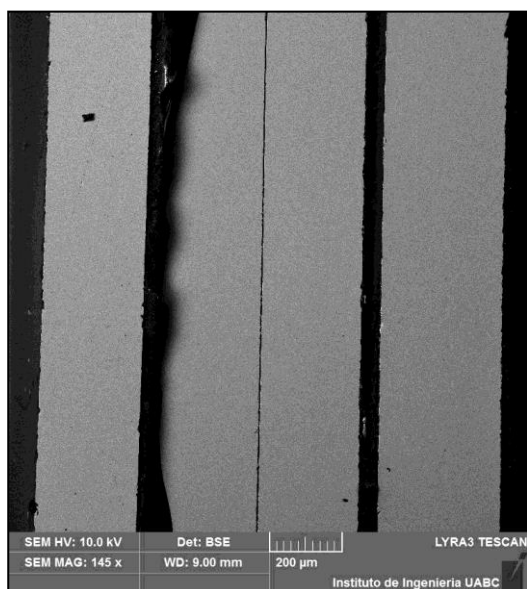


Figura 4-23. EDS a depósito de SiO_x sobre oblea de Si con 95.15% de Si y 4.85% de oxígeno.

Después de los diferentes análisis realizados, una parte de la muestra SS10-1118 (con sustrato de silicio obtenida por sputtering a 80 watts, 350 °C, a 5 mTorr con 15 min de limpieza y 60 min) fue recocida a una temperatura de 1000 °C a una presión atmosférica durante 60 min en ambiente de nitrógeno. Desafortunadamente en este recocido, la muestra se contaminó con plata por contaminantes presentes en el tubo de cuarzo; estos resultados se comprobaron al analizar la sección transversal de la muestra mediante SEM y se estima que el espesor es de ~ 350 nm, similar a lo reportado por elipsometría (~ 374 nm) (Figura 4-24).

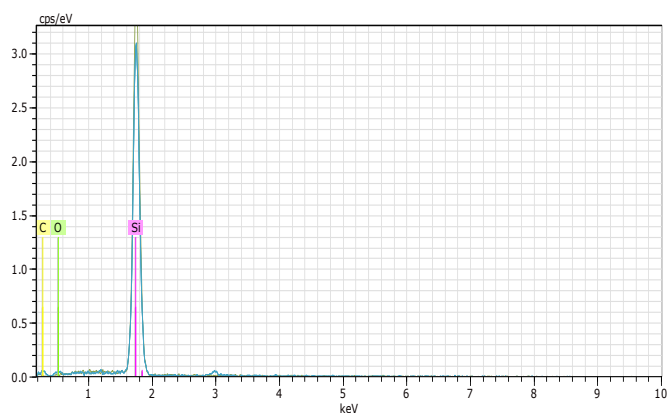
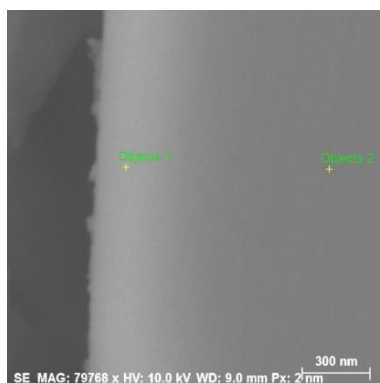


a)

b)

Figura 4-24. Imagen de SEM de la sección transversal del depósito de a-Si sobre oblea de Si después de recocido a 1000 °C con espesor de ~350 nm.

En la Figura 4-25 tenemos el análisis en SEM/EDS de una sección de la misma muestra SS10-1118 antes del recocido. El punto 1 (objects 1) nos indica la presencia de Si, C y O en el área del depósito y en el punto 2 (objects 2) solo vemos Si y C porque es el área de la oblea. En este caso no tenemos ninguna contaminación.



Mass percent (%)

Spectrum	C	O	Si
Objects 1	19.95	3.54	94.04
Objects 2	6.00	-	108.03

Figura 4-25. Análisis en SEM para muestra SS10-1118 antes del recocido, indica los elementos que se encuentran presentes en dos puntos del objetivo.

En la Figura 4-26 tenemos el análisis en SEM de una sección de la muestra SS10-1118 después del recocido. El punto 1 (objects 1) nos indica la presencia de Si, C, O y Ag en el área del depósito de SiO_x y en el punto 2 (objects 2) solo vemos Si y C porque es el área de la oblea. En este caso tenemos a la plata como contaminante debido a recocidos previos con materiales que contenían plata.

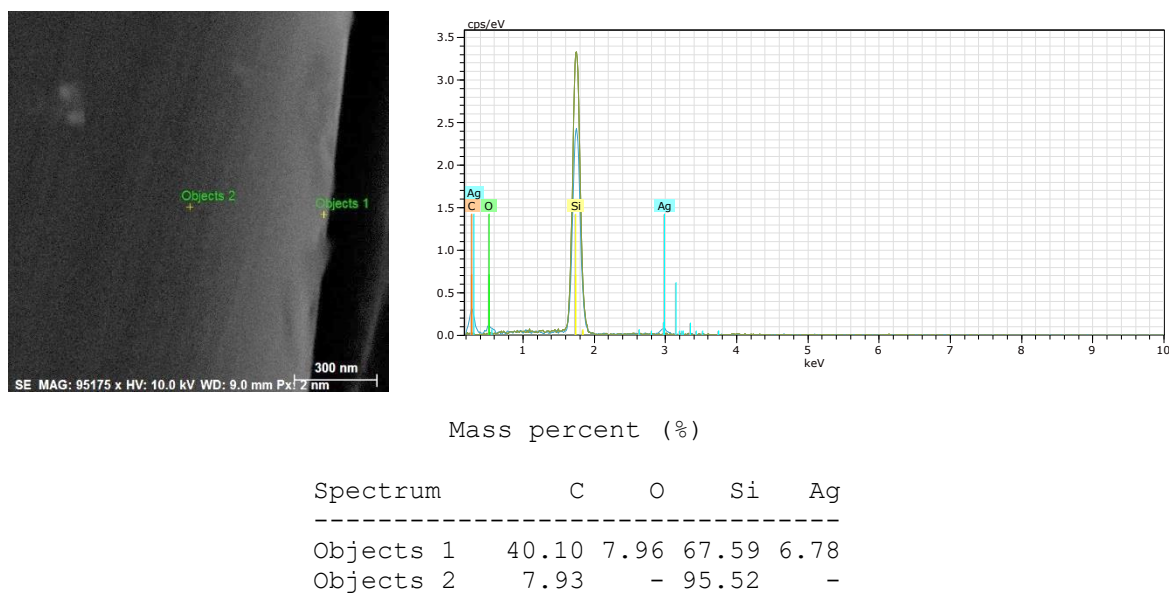
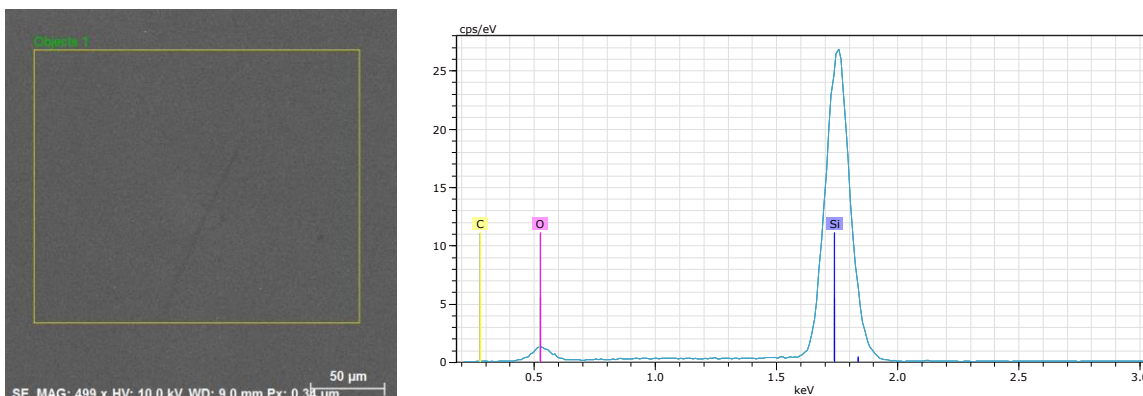


Figura 4-26. Análisis en SEM para muestra SS10-1118 después del recocido, indica los elementos que se encuentran presentes en dos puntos del objetivo.

Después de esta situación fue necesario determinar un proceso de limpieza al tubo de cuarzo para evitar futuras contaminaciones. El proceso de limpieza se realizó y enseguida se analizó una muestra para conocer si el proceso de limpieza fue el adecuado; resultando exitoso, esto lo podemos observar en la Figura 4-27 donde solo tenemos la presencia de Si, O y C.



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Si	14	K-series	83.46	86.49	77.27	3.44
O	8	K-series	10.20	10.57	16.58	1.80
C	6	K-series	2.84	2.94	6.15	1.14
Total:			96.50	100.00	100.00	

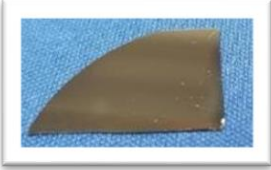
Figura 4-27. Análisis en SEM para verificar que el horno se encuentra libre de contaminación por plata.

4.3.5 Muestra SS15-1219 y Muestra SS16-1219

La muestra SS15-1219 (película de SiO_x obtenida a 80 watts, 350 °C, 5 mTorr, con 15 min de limpieza y 60 min de depósito) y la muestra SS16-1219 (película de SiO_x obtenida a 80 watts, 350 °C, 5 mTorr, con 30 min de limpieza y 60 min de depósito) se observan en la Tabla 14. Dichas muestras fueron analizadas por elipsometría utilizando el modelo B-spline para conocer el espesor, MSE y la rugosidad. Este modelo de análisis de datos intermedio se utiliza en materiales parcialmente transparentes y absorbentes; las mediciones experimentales de Psi y Delta se utilizan para encontrar los valores de n , k , e_1 , e_2 por medio de los <pseudo> transformadas, los cuales asumen que solo ocurre una reflexión en la superficie y estos valores no son equivalentes a las constantes ópticas reales [104].

Posteriormente cada una de las muestras se dividió en 3 partes para someterlas a un proceso de recocido con diferentes temperaturas: 250, 700 y 1000 °C. En un futuro las muestras serán metalizadas para caracterizarlas eléctricamente.

Tabla 14. Mediciones por elipsometría de muestras SS15-1219 y SS16-1219

Muestra	Mediciones por Elipsometría	Imagen
SS15-1219	Modelo B-Spline= 403.84 nm MSE= 3.689 Rugosidad= 3.09 nm	
SS16-1219	Modelo B-Spline= 316.74 nm MSE= 4.235 Rugosidad= 4.07 nm	

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

“Siento menos curiosidad por la gente y más curiosidad por las ideas”

Marie Curie (1867-1934).

En este último capítulo se presentan las conclusiones sobre todo el trabajo presentado anteriormente, las ideas más sobresalientes a lo largo de la investigación y el trabajo que queda pendiente para continuar en un futuro.

5.1 Conclusiones

5.1.1 Memorias Resistivas de Acceso Aleatorio

- Se obtuvieron películas delgadas de SiO_x con una composición de $x = 1.3$ y espesor de 27 y 40 nm, a través de la evaporación térmica de SiO .
- Las películas delgadas obtenidas, fueron empleadas para fabricar estructuras MOS del tipo: c-Si / SiO_2 / SiO_x / Al, y evaluar su viabilidad para posibles aplicaciones en memorias resistivas.
- La estructura prometedora es la de espesor en $\text{SiO}_{1.3}$ de 27 nm y recocida a 1000 °C.
- Análisis XTEM revelan que estructuras fabricadas y recocidas a 1000 °C en N_2 durante 60 min, presenta formación de nanocristales de Si de ~ 4-5 nm de diámetro.
- Los resultados de XPS y TEM confirman una separación de fases y la formación de NC's en la matriz de SiO_2 por el efecto del recocido.
- La conmutación bipolar resistiva se observó en la estructura de c-Si / SiO_2 / $\text{SiO}_{1.3}$ / Al, con $\text{SiO}_{1.3}$ de 27 nm de espesor, recocida a 1000°C que contiene nanocristales de Si en la capa de SiO_2
- Debido a la acción del campo eléctrico la transición del estado de resistencia alta a baja se observó en la capa de NC Si- SiO_2 a voltajes de puerta negativos (20-35V), mientras que la destrucción del filamento conductor se observó a voltajes positivos (20-30V). La estructura soportó voltajes de ~50 V antes de dañarse.

5.1.2 Sensores

- Los resultados de XPS y TEM confirman una separación de fases en las películas SiO_x con $x = 1.15$ y 1.3 después de recocido a alta temperatura y la formación de nanopartículas amorfas (700, 800 °C) o NC's (1000 °C) en una matriz amorfa.
- El efecto de fotorespuesta observado se explica asumiendo que las luces azul y UV proporcionan suficiente energía a los fotoportadores generados en la oblea de Si para ser inyectados en el SiO_x ($x = 1.7$ -1.8 para recocido a 700, 800 °C y $x = 2$ para recocido a 1000 °C) en campos eléctricos relativamente bajos, ~0.3 MV/cm y ~1 MV/cm para capas recocidas a 700/800 °C y 1000 °C.
- La corriente que pasa a través de las capas de SiO_x recocidas cuando se aplica luz ultravioleta y azul es controlada por el tunelaje Fowler-Nordheim.

- Las estructuras con $x=1.3$ de 40nm de espesor y recocidas a 1000 °C muestran una mayor selectividad a la luz UV pero menor fotorespuesta en comparación con las estructuras de $x=1.15$.
- Las constantes dieléctricas para estructuras con $x= 1.15$ varían entre 5.4 y 6.9 dependiendo de la temperatura de recocido y para estructuras de $x=1.3$ varían entre 5.1 y 6.5.
- La mayor fotorespuesta se obtuvo en estructuras con $x = 1.15$ recocido a 1000 °C con voltajes de puerta positivos. Sin embargo, esta alta fotorespuesta se logró a expensas de un voltaje de compuerta más alto requerido para la inyección de fotocorriente en la capa de SiO₂ con NC's en comparación con los voltajes requeridos para inyección en estructuras recocidas a 700 y 800 °C.
- Las estructuras recocidas a 700 °C, 800 °C y 1000 °C son atractivas para su aplicación en sensores UV.

5.1.3 SiO_x por Sputtering

- Estructuras depositadas por Sputtering presentan un índice de refracción de 4.13 a una longitud de onda de 632.7 nm, por lo que si se desea alcanzar un índice y una composición similar a las estructuras obtenidas por evaporación térmica como en el caso de sensores y memorias se requiere hacer experimentos variando el flujo de oxígeno durante el depósito y/o cambiar el blanco a SiO, con el objetivo de aumentar el contenido de oxígeno en las películas y llegar a un índice de refracción de $n=1.7$ o 1.9.
- La tasa de deposición promedio para Sputtering es de ~ 6 nm por minuto a una potencia de 80 watts y una presión de trabajo de 5 mTorr.

5.2 Trabajo Futuro

- La optimización adicional de la estructura propuesta para **aplicaciones de memoria** puede lograrse mediante las siguientes modificaciones: i) disminución de los espesores de SiO_x y óxido térmico, lo que dará como resultado voltajes de conmutación más bajos; ii) el aumento en el tamaño o cantidad de los NCs en el SiO_x, podría facilitar la formación de vías conductoras en las estructuras recocidas y eventualmente conducir a la conmutación resistiva en estructuras no recocidas (control) c-Si / SiO₂ / SiO_x / Al.

- Los contactos superiores de las estructuras con nanocristales de Si deben optimizarse relativamente su geometría y aumentando el espacio para recibir luz, de esta manera se recibirán más fotoportadores y con esto se podría obtener una mayor fotorespuesta cuando el material se utiliza en **sensores UV**.
- Estructuras realizadas por sputtering deben ser analizadas por técnicas XRD, XPS, SEM y TEM, además de su caracterización eléctrica.
- Se requiere instalar una línea nueva de acero inoxidable hacia la cámara de sputtering con flujo de oxígeno controlado y un medidor de flujo.
- Realizar más experimentos agregando oxígeno a la cámara, cambiando el blanco a SiO y variando la temperatura del sustrato para obtener mayor concentración de oxígeno en el depósito y un menor índice de refracción que el obtenido hasta el momento de $n=4.13$, reportado en tabla 13.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. P. L. P. F. Ossicini, «Light Emitting Silicon for Microphotonics,» *Springer-Verlag, Berlin. Springer tracts in modern physics, Vol. 194.* , 2003.
- [2] R. C. M. A. A. N. D. N. N. M. E. D. V. P. O. V. B. M. D. B. I. d. I. C. W. C. O. Herrera, «Structural, compositional and electrical characterization of Si-rich SiO_x layers suitable for application in light sensors,» *Materials Science and Semiconductor Processing*, vol. 37, pp. 229-234, 2015.
- [3] R. F. H. H. H. A. C. E. & C. K. Tiwari S., «A silicon nanocrystals based memory,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, nº 10, pp. 1377-1379, 1996.
- [4] J. S. Z. Z. L. N. D. T. J. Yao, «Resistive Switches and Memories from Silicon Oxide,» *Nano Letters*, vol. 10, p. 4105–4110, 2010.
- [5] A. N. N. N. D. C. M. M. E. M. D. D. V. V. B. C. O. H. R. B. I. S. J. Arias, «MOS Structures Containing Si Nanocrystals for Applications in UV Dosimeters,» *Key Engineering Materials*, vol. 605, pp. 380-383, 2014.
- [6] Y. F. F. B. Z. F. C. Y. C. & L. J. C. Chang, «Study of self-compliance behaviors and internal filament characteristics in intrinsic SiO_x-based resistive switching memory,» *Applied Physics Letters*, vol. 108, p. 033504, 2016.
- [7] A. B. M. M. L. G. L. H. S. F. S. .. & K. A. J. Mehonic, «Structural changes and conductance thresholds in metal-free intrinsic SiO_x resistive random access memory,» *Journal of Applied Physics*, 117, vol. 117, p. 124505, 2015.
- [8] J. M. S. C. U. T. T. Singh, «Overview of emerging nonvolatile memory technologies,» *Nanoscale Research Letters*, pp. 8-33, 2014.
- [9] P. L. H. Y. S. C. Y. W. Y. C. P. L. B. C. F. T. M. Wong, «Metal–Oxide RRAM,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, nº 6, pp. 1951-1970, 2012.
- [10] N. N. D. M. E. B. R. M. S. K. K. a. L. Z. Nedev, «Influence of thermal annealing on the memory effect in MIS structures containing crystalline Si nanoparticles.,» *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 9, nº 1, pp. 182-185, 2007.
- [11] D. R. C. P. A. B. I. A. Z. L. Z. A. S. H. H. Nesheva, «Raman scattering and photoluminescence from Si nanoparticles in annealed SiO_x thin films,» *Journal of Applied Physics*, vol. 92, nº 8, pp. 4678-4683, 2002.

- [12] A. N. N. C. M. N. D. M. E. V. B. M. D. C. O. R. O. S. J. Arias, «Electrical Characterization of Interface Defects in MOS Structures Containing Silicon Nanoclusters,» *Advanced Materials Research*, vol. 976, pp. 129-132, 2014.
- [13] D. N. N. L. Z. B. R. M. E. K. K. M. S. Nesheva, «Absorption and transport properties of Si rich oxide layers annealed at various temperatures.,» *Semiconductor Science and Technology*, vol. 23, nº 4, pp. 1-8, 2008.
- [14] D. C. M. N. N. N. D. M. R. M. E. A. N. A. A. C. O. V. B. R. O. S. J. Mateos, «TEM and Spectroscopic Ellipsometry studies of multilayer gate dielectrics containing crystalline and amorphous Si nanoclusters.,» *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 51, pp. 111-114, 2013.
- [15] E. N. P. N. A. L.-S. V. S. A. a. G. K. Tsoi, «Silicon nanocrystal memories by LPCVD of amorphous silicon, followed by solid phase crystallization and thermal oxidation,» *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 10, pp. 31-34, 2005.
- [16] P. N. P. V. E. S. K. H. K. a. S. B. Dimitrakis, «Memory devices obtained by Si⁺ irradiation through polySi/SiO₂ gate stack,» *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 10, pp. 7-10, 2005.
- [17] N. Tomozeiu, «SiO_x thin films deposited by r.f. magnetron reactive sputtering: structural properties designed by deposition conditions,» *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 8, nº 2, pp. 769-775, 2006.
- [18] W. Z. S. Y. M. L. Z. C. Z. C. T. L. D. Zhang, «Electroluminescence of as-sputtered silicon-rich SiO_x films,» *Vacuum*, vol. 84, pp. 1043-1048, 2010.
- [19] J. S. B. Schmidt, «Investigation of Si nanocluster formation in sputter-deposited silicon sub-oxides for nanocluster memory structures,» *Materials Science and Engineering: B*, vol. 101, pp. 28-33, 2003.
- [20] H. H. S. Z. J. X. G. X. Y. Xiao, «Optical characteristics of Si/SiO₂ multilayers prepared by magnetron sputtering,» *Microelectronic Engineering*, vol. 86, p. 2342–2346, 2009.
- [21] A. M. D. V. V. J. J. K. G. S. E. S. N. Y. Z. B. I. G. Y. Karpov, «SiO_x Layer Formation during plasma sputtering of Si and SiO₂ Targets,» *Semiconductors*, vol. 42 (6), pp. 731-736, 2008.
- [22] I. N. D. A. Z. L. Z. R. C. H. H. & S. S. Bineva, «Effects of annealing atmosphere and substrate on the photoluminescence and Raman scattering from Si nanocrystals in a SiO₂ matrix,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vols. %1 de %214(10-12), pp. 799-800, 2003.

- [23] M. A. N. N. N. D. S. J. H. R. S. M. .. & P. I. Curiel, «Microstructural characterization of thin SiO_x films obtained by physical vapor deposition,» *Materials Science and Engineering: B*, Vols. %1 de %2174(1-3), pp. 132-136, 2010.
- [24] D. N. N. C. M. D. V. A. A. M. E. .. & H. R. Nesheva, «Application of Metal-Oxide-Semiconductor structures containing silicon nanocrystals in radiation dosimetry,» *Open Physics*, vol. 13(1), 2015.
- [25] N. A. A. C. M. N. R. M. D. M. E. .. & S. A. Nedev, «Visible Light Sensor Based on Metal-Oxide-Semiconductor Structure,» *In Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltd.*, vol. 605, pp. 384-387, 2014.
- [26] D. V. B. C. J. R. N. N. C. M. P. O. .. & T. H. Mateos, «Synthesis of high purity nickel oxide by a modified sol-gel method,» *Ceramics International*, vol. 45, nº 9, pp. 11403-11407, 2019.
- [27] H. Bentarzi, *Transport in Metal-Oxide-Semiconductor Structures*, Vols. %1 de %2Springer-Verlag Berlin Heidelberg., Springer Science & Business Media, 2011.
- [28] D. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices, Basic Principles*, Richard D. Irwin, Inc, 1992.
- [29] P. A. N. C. C. H. E. N. W. Z. S. Y. Y. C. J. Y. A. N. G. & F. Z. E. N. G. Feng, «Nonvolatile resistive switching memories-characteristics, mechanisms and challenges,» *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 20, pp. 1-15, 2010.
- [30] C. W. H. G. B. Z. T. Y. Y. & Q. H. Wang, «Conduction mechanisms, dynamics and stability in ReRAMs,» *Microelectronic Engineering*, vol. 187, pp. 121-133, 2018.
- [31] X. L. D. J. D. P. A. T. F. N. C. & L. W. Hong, «Oxide-based RRAM materials for neuromorphic computing,» *Journal of materials science*, vol. 53, nº 12, pp. 8720-8746, 2018.
- [32] G. M. Z. J. X. Y. H. X. J. X. L. & F. D. Xia, «Direct observation of resistive switching memories behavior from nc-Si embedded in SiO₂ at room temperature,» *Journal of non-crystalline solids*, vol. 358, nº 17, pp. 2348-2352, 2012.
- [33] J. Z. L. N. D. & T. J. M. Yao, «Silicon oxide: a non-innocent surface for molecular electronics and nanoelectronics studies,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, nº 4, pp. 941-948, 2011.
- [34] A. M. M. S. N. W. H. B. M. M. L. B. M. A. L. A. J. & K. A. J. Mehonic, «Intrinsic resistance switching in amorphous silicon oxide for high performance SiO_x ReRAM devices,» *Microelectronic Engineering*, vol. 178, pp. 98-103, 2017.

- [35] T. C. J. F. Y. C. S. C. & T. Y. T. Chang, «Developments in nanocrystal memory,» *Materials today*, vol. 14, n° 12, pp. 608-615, 2011.
- [36] Y. F. C. P. Y. F. B. C. Y. T. X. F. W. Y. .. & L. J. C. Chang, «Understanding the resistive switching characteristics and mechanism in active SiO_x-based resistive switching memory,» *Journal of Applied Physics*, vol. 112, n° 12, p. 12370, 2012.
- [37] A. C. S. W. M. H. S. J. O. L. C. & K. A. J. Mehonic, «Resistive switching in silicon suboxide films,» *Journal of Applied Physics*, vol. 111, n° 7, p. 074507, 2012.
- [38] K. K. Sze S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, 2007.
- [39] D. J. M. S. A. & Z. M. Hiller, «P b (0) centers at the Si-nanocrystal/SiO₂ interface as the dominant photoluminescence quenching defect,» *Journal of Applied Physics*, vol. 107, n° 8, p. 084309, 2010.
- [40] L. & T. R. (. Pavesi, *Silicon nanocrystals: fundamentals, synthesis and applications*, John Wiley & Sons, 2010.
- [41] M. L. D. B. J. W. G. M. L. B. L. D. B. M. L. C. J. .. & A. H. A. Ostraat, «Synthesis and characterization of aerosol silicon nanocrystal nonvolatile floating-gate memory devices,» *Applied Physics Letters*, vol. 79, n° 3, pp. 433-435, 2001.
- [42] R. J. B. G. I. & A. H. A. Walters, «Field-effect electroluminescence in silicon nanocrystals,» *Nature materials*, vol. 4, n° 2, pp. 143-146, 2005.
- [43] A. A. A. W. M. P. G. B. P. & P. L. Marconi, «High power efficiency in Si-nc/SiO₂ multilayer light emitting devices by bipolar direct tunneling,» *Applied Physics Letters*, vol. 94, n° 22, p. 221110, 2009.
- [44] G. G. M. C. R. C. Y. C. E. C. J. C. W. .. & T. T. Conibeer, «Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells,» *Thin solid films*, vol. 511, pp. 654-662, 2006.
- [45] N. M. E. N. D. K. K. N. R. C. M. .. & L. Z. Nedev, «Metal-Oxide-Semiconductor Structures Containing Silicon Nanocrystals for Application in Radiation Dosimeters,» *Sensor Letters*, vol. 10, n° 3-4, pp. 833-837, 2012.
- [46] C. S. A. L. A. M. S. I. D. I. M. A. V. .. & C. M. L. Palade, «Orthorhombic HfO₂ with embedded Ge nanoparticles in nonvolatile memories used for the detection of ionizing radiation,» *Nanotechnology*, vol. 30, n° 44, p. 445501, 2019.
- [47] E. O. F. & C. F. Monroy, «Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors,» *Semiconductor science and technology*, vol. 18, n° 4, p. R33, 2003.

- [48] X. Y. C. M. V. L. Y. H. K. S. K. T. .. & P. J. Sheng, «Silicon-Based Visible-Blind Ultraviolet Detection and Imaging Using Down-Shifting Luminophores,» *Advanced Optical Materials*, vol. 2, n° 4, pp. 314-319, 2014.
- [49] U. & H. J. F. Schühle, Solar-blind UV detectors based on wide band gap semiconductors. In *Observing Photons in Space*, New York, NY: Springer, 2013.
- [50] L. L. Z. W. L. L. Y. & A. J. P. Li, «Self-powered GaN ultraviolet photodetectors with p-NiO electrode grown by thermal oxidation,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 76, pp. 61-64, 2018.
- [51] M. & K. J. Patel, «Transparent NiO/ZnO heterojunction for ultra-performing zero-bias ultraviolet photodetector on plastic substrate,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 729, pp. 796-801, 2017.
- [52] S. R. M. S. R.-R. J. S. C. M. D. R. A. A. & N. N. Ghose, «Structural and optical properties of β -Ga₂O₃ thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy,» *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 34, n° 2, p. 02L109, 2016.
- [53] M. R. X. T. B. S. C. L. G. N. N. V. M. A. .. & D. R. Hasan, «Self-powered p-NiO/n-ZnO heterojunction ultraviolet photodetectors fabricated on plastic substrates,» *APL materials*, vol. 3, n° 10, p. 106101, 2015.
- [54] F. R. G. M. L. L. G. B. A. V. R. L. S. C. .. & N. F. Lamastra, «Diatom frustules decorated with zinc oxide nanoparticles for enhanced optical properties,» *Nanotechnology*, vol. 28, n° 37, p. 375704, 2017.
- [55] F. R. G. M. L. L. G. B. A. V. R. L. S. C. .. & N. F. Lamastra, «Photoacoustic spectroscopy investigation of zinc oxide/diatom frustules hybrid powders,» *International Journal of Thermophysics*, vol. 39, n° 9, p. 110, 2018.
- [56] S. R. S. H. L. R.-R. J. S. J. H. P. K. .. & D. R. Ghose, «Growth and characterization of β -Ga₂O₃ thin films by molecular beam epitaxy for deep-UV photodetectors,» *Journal of Applied Physics*, vol. 122, n° 9, p. 095302, 2017.
- [57] D. O. M. O. J. Y. M. H. M. K. H. L. A. .. & I. M. S. Patil-Chaudhari, «Solar blind photodetectors enabled by nanotextured β -Ga₂O₃ films grown via oxidation of GaAs substrates,» *IEEE Photonics Journal*, vol. 9, n° 2, pp. 1-7, 2017.

- [58] A. N. N. G. S. R.-R. J. S. M. D. C. A. M. .. & D. R. Arias, «Structural, Optical, and Electrical Characterization of β -Ga₂O₃ Thin Films Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy Suitable for UV Sensing,» *Advances in Materials Science and Engineering* 2018, 2018.
- [59] S. M. A. A. P. S. F. L. P. L. P. G. .. & A. M. Hossain, «Subband gap photoresponse of nanocrystalline silicon in a metal-oxide-semiconductor device,» *Journal of applied physics*, vol. 104, nº 7, p. 074917, 2008.
- [60] M. N. N. P. J. P. O. V. B. M. D. .. & D. V. Curiel, «UV Sensitivity of MOS Structures with Silicon Nanoclusters,» *Sensors*, vol. 19, nº 10, p. 2277, 2019.
- [61] Z. & A.-M. M. Yu, «A ultraviolet-visible-near infrared photodetector using nanocrystalline Si superlattice,» *Applied Physics Letters*, vol. 95, nº 8, p. 081101, 2009.
- [62] J. L. J. A. G. G. & J. H. Carrillo, «High Sensitivity Ultraviolet Light Off-Stoichiometric Silicon Oxide-Based Sensors,» *In Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*, vol. 1, nº 4, p. 382, 2017.
- [63] A. S. N. K. C. P. D. J. C. B. A. & C. S. Mondal, «Enlarged Photodetection Using SiO_x Nanowire Arrays,» *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 24, nº 22, pp. 2020-2023, 2012.
- [64] R. Jaeger, *Introduction to Microelectronic Fabrication*, Upper Saddle River, New Jersey, USA: Prentice Hall, 2nd edition, 2002.
- [65] D. W. S. M. J. J. M. H. & L. T. J. Pashley, «The growth and structure of gold and silver deposits formed by evaporation inside an electron microscope.,» *Philosophical Magazine*, vol. 10, nº 103, pp. 127-158, 1964.
- [66] M. Ohring, *Materials science of thin films*, Academic Press, 1992.
- [67] D. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Society of Vacuum Coaters. Albuquerque, New Mexico: Noyes Publications, 1998.
- [68] J. A. Thornton, «Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings,» *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 12, nº 4, pp. 830-835, 1975.
- [69] M. Ohring, *Materials science of thin films*, Academic Press, 2002.
- [70] A. Mazzi, «ResearchGate,» Marzo 2017. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-picture-of-the-sputtering-mechanism-The-vector-E-indicates-the-applied_fig5_315784399. [Último acceso: 14 Junio 2020].

- [71] CeNSE, «National Nanofabrication Centre,» 2018. [En línea]. Available: <http://nnfc.cense.iisc.ac.in/equipment/deposition/rapid-thermal-anneal-system-1-rtp>. [Último acceso: 25 Junio 2020].
- [72] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications., Chichester, England: John Wiley & Sons, 2007.
- [73] J. W. Co., «J.A. Woollam Ellipsometry Solutions,» J.A. Woollam Co., 2020. [En línea]. Available: <https://www.jawoollam.com/resources/ellipsometry-tutorial/ellipsometry-measurements>. [Último acceso: 3 Mayo 2020].
- [74] H. F. J. C. S. R. Skoog Douglas A., Principios de análisis instrumental, México: CENGAGE Learning, 2008.
- [75] N. J., Ciencia de materiales, aplicaciones en ingeniería, Alfaomega, 2010.
- [76] H. J. Smith W.F., Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, Mc Graw Hill., 2014.
- [77] C. E. N. D. E. G. J. W. D. B. R. J. A. D. A. J. .. & P. K. R. Lyman, Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, and analytical electron microscopy: a laboratory workbook, Springer Science & Business Media, 2012.
- [78] B. notes, «Bioscience notes online biological notes for students,» Wordpress, 2020. [En línea]. Available: <http://www.biosciencenotes.com/scanning-electron-microscope-sem/>. [Último acceso: 29 Junio 2020].
- [79] N. Y. Doering R., Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology, CRC Press, 2008.
- [80] H. & G. T. Miyazaki, «SiO_x films prepared using RF magnetron sputtering with a SiO target,» *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, nº 4, pp. 329-333, 2006.
- [81] E. P.-D. J. D. V. N. N. N. D. C.-A. M. & V.-S. B. Manolov, «Investigation of resistive switching in SiO₂ layers with Si nanocrystals,» *In Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1186, nº 1, p. 012022, 2019.
- [82] N. G. M. L. C. A. A. & A. A. Ghobadi, «Effects of substrate temperature on the properties of sputtered TiN thin films,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, nº 3, pp. 2800-2808, 2016.
- [83] N. Tomozeiu, «SiO_x thin films deposited by rf magnetron reactive sputtering: structural properties designed by deposition conditions,» *Journal of optoelectronics and advanced materials*, vol. 8, nº 2, p. 769, 2006.

- [84] D. Mateos, *Caracterización Eléctrica y Óptica de Estructuras Metal-Oxido-Semiconductor con Ensamblajes de Nanopartículas Semiconductoras (tesis doctoral)*, Mexicali, México.: Universidad Autónoma de Baja California,, 2015.
- [85] J. B.-S. o. E. Microscopes, «JEOL,» 4 Junio 2015. [En línea]. Available: <https://www.jeolbenelux.com/JEOL-BV-News/release-of-a-new-electron-microscope-jem-2100plus>. [Último acceso: 3 Mayo 2020].
- [86] TESCAN, «TESCAN Performance in Nanospace,» 2019 04 03. [En línea]. Available: <https://www.tescan.com/fabrication-of-micropillars-using-the-tescan-lyra3-fib-sem/>. [Último acceso: 3 Mayo 2020].
- [87] D. N. N. N. D. C. M. M. E. A. A. .. & S. J. M. Mateos, «Electrical Characterization of MOS Structures with Silicon Nanocrystals Suitable for X-ray Detection,» *In Key Engineering Materials*, vol. 543, pp. 150-153, 2013.
- [88] E. H. & B. J. R. Nicollian, *MOS/metal oxide semiconductor/physics and technology*, New York,: Wiley-Interscience, 1982, pp. New York, Wiley-Interscience, 1982. 920 p..
- [89] M. P. I. N. N. N. D. S. M. R. M. Y. .. & B. I. Curiel, «Formation of Si nanocrystals in thin SiO₂ films for memory device applications,» *In Materials Science Forum*, vol. 644, nº Trans Tech Publication, pp. 101-104, 2010.
- [90] J. M. L. Y. F. N. W. X. K. H. C. F. C. Y. H. J. Y. & P. C. L. Shieh, «Enhanced photoresponse of a metal-oxide-semiconductor photodetector with silicon nanocrystals embedded in the oxide layer,» *Applied physics letters*, vol. 90, nº 5, p. 51, 2007.
- [91] X. L. Q. L. B. Y. W. L. J. N. P. & J. X. Zhang, «Giant UV photoresponse of a GaN nanowire photodetector through effective Pt nanoparticle coupling,» *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, nº 17, pp. 4319-4326, 2017.
- [92] L. L. M. & S. M. Sang, «A comprehensive review of semiconductor ultraviolet photodetectors: from thin film to one-dimensional nanostructures,» *Sensors*, vol. 13, nº 8, pp. 10482-10518, 2013.
- [93] S. & C. P. Kasap, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer, 2017.
- [94] V. A. I. R. M. & M. Y. N. Gritsenko, «Electronic structure of amorphous SiO₂: Experiment and numerical simulation,» *JOURNAL OF EXPERIMENTAL AND THEORETICAL PHYSICS C/C OF ZHURNAL EKSPERIMENTAL'NOI I TEORETICHESKOI FIZIKI*, vol. 81, pp. 1208-1212, 1995.
- [95] E. R. S. B. R. A. G. E. & V. E. Bersch, «Band offsets of ultrathin high- κ oxide films with Si,» *Physical review B*, vol. 78, nº 8, p. 085114, 2008.

- [96] V. V. Afanas'ev, *Internal Photoemission Spectroscopy: Fundamentals and Recent Advances*, Elsevier, 2014.
- [97] K. J. & H. C. Yang, «MOS capacitance measurements for high-leakage thin dielectrics,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 46, nº 7, pp. 1500-1501, 1999.
- [98] H. Miyazaki, «Refractive index and dielectric constant of SiO_x films deposited by reactive sputtering. Physics and Chemistry of Glasses,» *European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 51(2), 136-137., vol. 51, nº 2, pp. 136-137, 2010.
- [99] A. V. E. L. T. P. P. H. G. H. K. .. & S. P. E. Szekeres, «Ellipsometric characterization of SiO_x films with embedded Si nanoparticles,» *Vacuum*, vol. 84, nº 1, pp. 115-118, 2009.
- [100] Y. Q. J. & L. L. Liu, «Applicability of the effective medium approximation in the ellipsometry of randomly micro-rough solid surfaces,» *Optics express*, vol. 26, nº 13, pp. 16560-16571, 2018.
- [101] S. Electric, «Eurotherm,» 2020. [En línea]. Available: <https://www.eurotherm.com/en/?s=manual+2408>. [Último acceso: 27 Septiembre 2018].
- [102] D. J. A. M. D. P. M. G. D. D. J. M. & W. M. J. Little, «Femtosecond laser modification of fused silica: the effect of writing polarization on Si-O ring structure,» *Optics express*, vol. 16, nº 24, pp. 20029-20037, 2008.
- [103] D. M. M. D. G. U. R. P. D. A. B. T. A. M. S. P. & W. K. M. Ratnayake, «Engineering stress in thin films for the field of bistable MEMS,» *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 25, nº 12, p. 125025, 2015.
- [104] J. W. C. Inc., *CompleteEASE, T. M. Data Analysis Manual Version 4.63*, Lincoln, NE, 45., 2011.
- [105] U. H. H. Kahler, «Visible light emission from Si nanocrystalline composites via reactive evaporation of SiO₂,» *Optical Materials*, vol. 17, pp. 83-86, 2001.
- [106] A. C. S. W. M. H. S. J. O. L. C. & K. A. J. Mehonic, «Resistive switching in silicon suboxide films,» *Journal of Applied Physics*, vol. 111, nº 7, p. 074507, 2012.
- [107] J. A. L. L. J. C. V. D. V. S. G. G. D.-B. T. P. A. P. & G. F. F. López, «Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiO_x films,» *Nanoscale research letters*, vol. 7, nº 1, p. 604, 2012.
- [108] J. B.-S. o. E. Microscopes, «JEOL,» 4 Junio 2015. [En línea]. Available: <https://www.jeolbenelux.com/JEOL-BV-News/release-of-a-new-electron-microscope-jem-2100plus>. [Último acceso: 2020 06 30].

