

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA  
INSTITUTO DE INGENIERÍA



**CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y POR  
ESPECTROSCOPIAS ELIPSOMÉTRICA Y RAMAN  
DE PELÍCULAS DELGADAS PARA  
APLICACIONES EN LA INDUSTRIA  
SEMICONDUCTORA**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
PRESENTA

JESÚS RIGOBERTO HERRERA GARCÍA

DIRECTOR:

DR. NICOLA RADNEV NEDEV

CODIRECTOR:

DR. MARIO ALBERTO CURIEL ÁLVAREZ

MEXICALI, B.C

MARZO DE 2015



## RESUMEN



La industria microelectrónica es una de las más generosas del mercado actual. No sólo por que se han desarrollado instrumentos, aparatos y dispositivos de alta tecnología, sino porque el diseño de ellos conlleva a un análisis teórico muy interesante, sobre todo cuando se estudian las interacciones entre partículas y en presencia de campos electromagnéticos. El material dominante en la industria microelectrónica es el silicio (Si), debido a su abundancia, propiedades y a que los procesos de manufactura que requiere para su transformación y manipulación son en costos, competitivos con respecto a otros materiales.

Una de las tendencias en la innovación e investigación en semiconductores está en el diseño de materiales binarios y ternarios; ya sea en homouniones y heterouniones en películas delgadas y ultradelgadas. Otra área de estudio vigente es la de los materiales nanoestructurados, en la literatura se reportan diferentes métodos de síntesis para fabricarlos y encontrar sus propiedades con aplicaciones a dispositivos.

En esta tesis se reportan las características y propiedades de materiales nanoestructurados 0D (nanopartículas de silicio) que se encuentran incrustados en una matriz de óxido de silicio amorfa. Dichas nanopartículas pueden ser sintetizadas en forma cristalina o amorfa, a través

de procesos de recocido de óxido subestequiométrico ( $SiO_x$ ) bajo diferentes condiciones experimentales.

Mediante espectroscopías y microscopías se estudian los materiales para determinar su composición química y características estructurales, para así correlacionarlas con los procesos de fabricación. A través de caracterización eléctrica se analizan los mecanismos de transporte y de almacenamiento de carga, esto mediante la obtención de curvas capacitancia- voltaje (C-V) y corriente- voltaje (I-V); así se cuenta con un panorama completo de la estructura y propiedades de los materiales que permiten buscar aplicaciones a dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, tales como sensores, memorias y dosímetros.

Ante la diversidad de técnicas y herramientas para caracterización es relevante analizar cuáles son las más pertinentes para realizar un estudio preliminar de las propiedades, en específico de materiales nanoestructurados. Con ello se pretende conocer de manera confiable las propiedades de las estructuras fabricadas antes de ser sometidas a otras técnicas.

Uno de los objetivos de esta tesis es abordar el conocimiento y la técnica de una manera unificadora, de tal forma que el lector pueda comprender la relevancia de tener el fundamento teórico de la ingeniería de materiales englobado en las Leyes de la Física, el diseño y caracterización de materiales, así como del proceso de manufactura y sus áreas de oportunidad. Las compañías no pueden innovar realmente en nuevos productos sin un sentido global e integral del concepto.

## DEDICATORIA

A Rubí, Arieli y Magui.

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres, hermanas y sobrinos porque son el pilar más fuerte cada que inicio un proyecto.

Al Dr. Nicola Nedev y al Dr. Mario Curiel por compartir su conocimiento, por los cursos, por su amistad y por todas las pláticas que tuvimos sobre ciencia y sociedad.

A los profesores que me dieron clase en el Instituto de Ingeniería: Dr. Andrés Medel, Dr. Carlos Pérez, Dra. Lydia Álvarez, Dr. Carlos Villa, Dr. Rogelio Ramos, Dr. Michael Schorr, Dra. Mónica Carrillo. Gracias por compartir su conocimiento.

A los profesores de CNyN de la UNAM que me apoyaron durante mi estancia: Dr. Oscar Contreras y Dr. Wencel de la Cruz.

A la actual directora y al ex director del Instituto de Ingeniería, la Dra. Gisela Montero y al Dr. Benjamín Valdez por su gran apoyo durante su administración.

Al profesor M.C. Enrique René Bastidas por su apoyo para mi ingreso a la Facultad de Ingeniería como profesor de asignatura, actividad que me enriqueció en mi formación.

Al profesor M.C. Víctor Hugo Amaro por su apoyo en la etapa inicial del doctorado.

A todos los amigos y compañeros quienes me compartieron su tiempo y con quienes conviví a lo largo de la licenciatura, maestría y esta nueva etapa de doctorado. El paso por este puente no habría sido el mismo sin ustedes.

Al personal de intendencia y administrativo por su labor en pro del Instituto y de la Universidad.

Un agradecimiento a Conacyt por la beca otorgada para el estudio del doctorado y finalmente gracias al pueblo mexicano porque es a través de sus impuestos que se invierte en la educación universitaria para el desarrollo de nuestra nación.

## Índice general

1..	<i>Introducción</i> . . . . .	14
1.1.	Breve contexto histórico del desarrollo de materiales semiconductores . . . . .	17
1.2.	Planteamiento de la investigación . . . . .	20
1.3.	Hipótesis . . . . .	21
1.4.	Justificación . . . . .	21
1.5.	Objetivo . . . . .	22
1.6.	Objetivos específicos . . . . .	22
2..	<i>Marco teórico</i> . . . . .	24
2.1.	Introducción a los semiconductores: Propiedades de los materiales del estado sólido. . . . .	24
2.1.1.	Propiedades de los materiales . . . . .	26
2.1.2.	Unión p-n . . . . .	31
2.1.3.	Capacitor y Transistor MOS . . . . .	32
2.2.	Procesos de fabricación de la industria microelectrónica . . . . .	36
2.2.1.	Litografía . . . . .	36
2.2.2.	Oxidación Térmica del Silicio . . . . .	37
2.2.3.	Difusión . . . . .	38
2.2.4.	Implantación de Iones . . . . .	38
2.2.5.	Depósito de Películas . . . . .	39
2.3.	Técnicas de caracterización por espectroscopías . . . . .	40
2.3.1.	Espectroscopía elipsométrica . . . . .	40
2.3.2.	Espectroscopía infrarroja . . . . .	43

---

2.3.3.	Espectroscopía Raman . . . . .	44
2.3.4.	Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X . . . . .	47
2.4.	Técnicas de caracterización por microscopías . . . . .	48
2.4.1.	Microscopía de fuerza atómica . . . . .	48
2.4.2.	Microscopía electrónica de barrido . . . . .	49
2.4.3.	Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	50
2.4.4.	Espectroscopía por dispersión de energía de Rayos X . . . . .	51
2.4.5.	Caracterización eléctrica . . . . .	52
3.	<i>Materiales y métodos</i> . . . . .	53
3.1.	Comprobación de hipótesis . . . . .	53
3.2.	Técnicas de fabricación y materiales . . . . .	53
3.3.	Síntesis de los materiales nanoestructurados . . . . .	55
3.4.	Metodología para la caracterización de los materiales . . . . .	56
3.5.	Breve estudio del potencial de las técnicas no destructivas en la industria microelectrónica actual . . . . .	60
4.	<i>Resultados y Discusión</i> . . . . .	61
4.1.	Mediciones por espectroscopía infrarroja . . . . .	61
4.2.	Mediciones de espectroscopía de electrones fotoemitidos . . . . .	62
4.3.	Análisis de imágenes de microscopía de fuerza atómica . . . . .	70
4.4.	Análisis de imágenes de microscopía electrónica de transmisión . . . . .	74
4.5.	Mediciones por espectroscopía por dispersión de energía de Rayos X . . . . .	77
4.6.	Mediciones por espectroscopía elipsométrica . . . . .	81
4.7.	Análisis por espectroscopía Raman . . . . .	95
4.7.1.	El punto de enfoque: parámetro crítico en el análisis de capas delgadas. . . . .	95
4.7.2.	Espectros de muestras semiconductoras . . . . .	100
4.8.	Mediciones por caracterización eléctrica . . . . .	107
4.9.	Aplicaciones en la industria. . . . .	117

---

4.9.1. Caracterización de materiales en la industria semiconductora por espectroscopía Raman . . . . .	117
5.. Conclusiones y recomendaciones . . . . .	123

## Índice de figuras

2.1. Función de onda del electrón en una barrera de potencial, [19]. . . . .	30
2.2. Unión pn, [20]. . . . .	32
2.3. (a) Sección transversal de la estructura MOS. (b) Diagrama de bandas de energía en una estructura metal- óxido de silicio- silicio tipo n. [18] . . . . .	34
2.4. Diagrama de energía en una estructura MOS bajo polarización para material semiconductor tipo p. . . . .	35
2.5. Estructura de un transistor MOS, [21]. . . . .	36
2.6. Estado de la polarización de una onda reflejada que se transmitió por una estructura multicapa. . . . .	41
2.7. Estado energético de la vibración de una molécula en la interacción con fotones, Raman energy levels by Moxfyre, based on work of User Pavlina20 . . . . .	44
2.8. Componentes de un microscopio de barrido por sonda . . . . .	50
2.9. Diagrama de los componentes de un microscopio electrónico de transmisión, [28]. . . . .	51
3.1. Estructuras que se fabricaran bajo diferentes condiciones . . . . .	54
4.1. Espectro IR para las estructuras recocidas bajo diferentes temperaturas . . . . .	61
4.2. Absorbancia del enlace Si-O (a) y del enlace Si-Si (b) . . . . .	62
4.3. Espectro de baja resolución de la muestra de control (a) y de alta resolución de con deconvolución (b). . . . .	63
4.4. Espectro de baja resolución de la muestra recocida a 1000 °C en ambiente de nitrógeno (a) y de alta resolución con su deconvolución (b). . . . .	64

4.5. Espectro de baja resolución de la muestra recocida a 1000 °C en ambiente de oxígeno (a) y alta resolución (b) . . . . .	64
4.6. Espectro XPS de baja resolución antes y después de la erosión iónica. . . . .	65
4.7. Deconvolución del espectro de la muestra, se erosionó con una energía de 5000eV. . . . .	66
4.8. Espectro XPS de la muestra erosionada con una energía de 1000eV. . . . .	67
4.9. Resolución angular de la muestra con recocido de dos etapas. . . . .	68
4.10. Espectro Auger de la muestra recocida en ambiente de nitrógeno (a) y de la muestra recocida en ambiente de oxígeno (b). . . . .	69
4.11. AFM de la muestra de control sin óxido térmico (a) y con óxido térmico (b). . . . .	70
4.12. AFM de la muestra sin óxido térmico recocida en nitrógeno (a) y con óxido térmico recocida en ambiente oxidante (b), ambas estructuras se recoció a 1000°C . . . . .	71
4.13. AFM muestra recocida a 700°C. . . . .	72
4.14. Imágenes AFM de la muestra después de ser metalizada, en dos dimensiones (a) y en tres dimensiones (b). . . . .	73
4.15. Sección transversal TEM de la muestra de control (a) y de otra estructura recocida a 1000°C (b). . . . .	74
4.16. Se muestra la formación de los nanocristales en el recocido a 1000°C en la interfaz $cSi - NPs/SiO_2$ . . . . .	75
4.17. Imágenes TEM de una muestra de control (a) y de otra recocida a 1000°C de doble etapa (b). . . . .	76
4.18. EDS de la muestra de control sobre una línea abarcando toda la estructura. . . . .	77
4.19. EDS de la muestra de control en tres puntos diferentes de la estructura. . . . .	78
4.20. EDS de la muestra de control en un área. . . . .	79
4.21. EDS sobre la línea después del recocido de doble etapa, las regiones corresponden a ( $cSi$ ) a), ( $SiO_2$ ) b) y c), ( $NPs/SiO_2$ ) d) y ( $SiO_2$ ) e). . . . .	80
4.22. Transmisión de la película metálica medida con el elipsómetro . . . . .	81
4.23. Capas que forman la estructura de la muestra de control. . . . .	82

4.24. Parámetros $\psi$ y $\Delta$ de la muestra de control y las curvas de ajuste con el modelo B-Spline (a) y las constantes ópticas de la capa de $SiO_x$ (b) . . . . .	83
4.25. Capas que forman la estructura de la muestra recocida a $700^\circ C$ . . . . .	84
4.26. Parámetros $\psi$ y $\Delta$ de la muestra y las curvas de ajuste con el modelo propuesto (a) y las constantes ópticas de la capa después del recocido a $700^\circ C$ (b). . . . .	85
4.27. Capas que forman la estructura de la muestra recocida a $1000^\circ C$ . . . . .	86
4.28. Parámetros $\psi$ y $\Delta$ de la muestra y las curvas de ajuste con el modelo propuesto (a) y constantes ópticas de la capa después del recocido a $1000^\circ C$ (b). . . . .	86
4.29. Capas que forman la estructura . . . . .	87
4.30. Parámetros $\psi$ y $\Delta$ de la muestra de control con óxido térmico y las curvas de ajuste con el modelo propuesto (a) y constantes ópticas de la capa $SiO_x$ (b) . . . . .	87
4.31. A la izquierda las capas de la estructura aplicadas en el modelo. A la derecha se muestran los parámetros $\psi$ y $\Delta$ de la muestra con óxido térmico recocidas en doble etapa y las curvas de ajuste con el modelo propuesto . . . . .	88
4.32. Constantes ópticas de la capa con nanocristales (a) y de la capa de óxido superior (b). . . . .	89
4.33. Capas que forman la estructura $SiO_2 - SiO_{1,3}$ . . . . .	90
4.34. Parámetros $\psi$ y $\Delta$ de la muestra de control (a) y constantes ópticas de la capa de $SiO_{1,3}$ (b) . . . . .	90
4.35. Capas que forman la estructura $cSi - SiO_2 - NCs/SiO_2 - SiO_2$ . . . . .	91
4.36. Parámetros $\psi$ y $\Delta$ de la muestra después del recocido a $1000^\circ C$ (a) y constantes ópticas de la película con nanocristales (b). . . . .	92
4.37. Capas que forman la estructura con recocido de doble etapa. . . . .	93
4.38. Parámetros $\psi$ y $\Delta$ de la muestra con recocido de doble etapa (b) y constantes ópticas de la capa con nanocristales (b) . . . . .	94
4.39. Espectros en un perfil de profundidad. . . . .	96
4.40. Espectros obtenidos en diferentes posiciones de la plataforma en la dirección Z. . . . .	98
4.41. Intensidad detectada a diferentes posiciones de la plataforma en dirección Z. . . . .	99

---

4.42. Razón de cambio de la intensidad detectada con respecto a la posición de enfoque . . . . .	100
4.43. Espectro Raman de silicio cristalino. Orientación cristalográfica $\langle 100 \rangle$ . . .	102
4.44. Espectro Raman de estructura tricapa: silicio cristalino, óxido de silicio, silicio amorfo hidrogenado . . . . .	103
4.45. El sistema confocal suprime la luz dispersada fuera de foco. -Confocalprinciple in English- by Danh at en.wikipedia. . . . .	105
4.46. Caracterización eléctrica de la muestra de control bajo condiciones de iluminación . . . . .	108
4.47. Caracterización eléctrica de la muestra recocida a $700^{\circ}C$ bajo condiciones de iluminación. . . . .	109
4.48. Curva C-V de la muestra de control bajo condiciones de iluminación. . . . .	110
4.49. Curva C-V de la muestra recocida a $700^{\circ}C$ bajo condiciones de iluminación. . . . .	111
4.50. Fotosensitividad de la estructura . . . . .	112
4.51. Caracterización eléctrica de la muestra recocida a $1000^{\circ}C$ bajo condiciones de iluminación. . . . .	113
4.52. Curva I-V en escala semilogarítmica de la muestra de control con óxido térmico. . . . .	114
4.53. Curva C-V de la muestra de control con óxido térmico. . . . .	115
4.54. Curva I-V de la muestra de control con óxido térmico después del proceso de recocido a $1000^{\circ}C$ . . . . .	116
4.55. Región del tablero donde se coloca la sustancia epóxica para la adhesión de dado . . . . .	117
4.56. Espectros Raman de las sustancias epóxicas obtenidas con regresión lineal de la sustancia 89 (a) y de la 83 (b) . . . . .	119
4.57. Espectro obtenido mediante regresión lineal y directamente del epóxico . . .	120
4.58. Diferentes tableros . . . . .	121
4.59. Fotografías del tablero cuando no fue sometido a lavado. . . . .	122
4.60. Fotografías del tablero cuando fue sometido a lavado. . . . .	122

## 1. INTRODUCCIÓN

“No es posible concebir hoy en día la cultura separada del conocimiento científico pues éste ha pasado a ocupar, al lado de las humanidades, un sitio central en el pensamiento abstracto y en la vida cotidiana de las personas[1].”

La historia del hombre está fuertemente ligada a la ciencia y a la tecnología existente en cada época. Éstas han moldeado la forma en la que el hombre se comunica, se transporta, se alimenta e interactúa con sus semejantes o su entorno. En el siglo XX y sobre todo en lo poco que va del siglo XXI las herramientas tecnológicas del hombre han incrementando su potencial en una medida imaginable sólo por unos cuantos en el pasado [2].

Una de las industrias más importantes en la actualidad es la microelectrónica [3], por la gran cantidad de servicios y de productos que ofrece a los consumidores, entre ellos: comunicadores como teléfonos celulares; medios de comunicación como la televisión, la radio, las computadoras, laptops, tablets; electrodomésticos; medios de transporte, en fin casi cualquier herramienta o aparato tecnológico actual se ha rediseñado, mejorado o innovado con el desarrollo de los dispositivos electrónicos y su alta escala de integración [4], lo que indica que en un sólo circuito integrado se fabrican a gran escala dispositivos electrónicos, entre ellos, diodos, transistores y otros.

En la industria microelectrónica se requieren materiales con diferentes propiedades electrónicas y ópticas. Los materiales que se llevan el mayor mérito en los dispositivos electrónicos son los semiconductores. Lo que los hace interesantes es que se puede modificar su conductividad dopándolo con otros elementos químicos y que además su conductividad es altamente dependiente de la temperatura, lo cual puede ser deseable o no según la aplicación del dispositivo. El material semiconductor que predomina en la industria es el silicio, no sólo por su abundancia en la naturaleza (se extrae de la arena), sino también porque al oxidarse se

tiene un material dieléctrico de buena calidad.

Otras propiedades interesantes en materiales como el arseniuro de galio lo han puesto en el mercado actual sobre todo en dispositivos de comunicación que emplean la sección de radiofrecuencia del espectro para transmitir y recibir señales [5].

La industria microelectrónica actual se desarrolla con una serie de procesos de manufactura que requieren de equipo muy especializado, tecnología de punta y procesos muy cuidados, debido a que cualquier impureza introducida puede afectar el buen funcionamiento de los circuitos integrados (ICs) comúnmente llamados chips. Por ello, la fabricación de los dispositivos se lleva a cabo en “cuartos limpios”, clasificados de acuerdo al máximo número de partículas contaminantes de un tamaño determinado por metro cúbico que hay en el cuarto[6].

Entre los procesos de fabricación más destacados de la industria se encuentran el crecimiento de los lingotes de silicio o arseniuro de galio con una pureza de grado electrónico para después ser rebanados en obleas, que llegan a tener un grosor de 200 a 1000 micrómetros. Otros procesos que se detallaran en la sección de fundamento teórico son: la litografía, la oxidación térmica del silicio, el dopaje del material ya sea por difusión o bien por implantación de iones, depósito de películas mediante las técnicas de espurreo, deposición de vapor químico, evaporación térmica y crecimiento epitaxial [7].

Después de pasar la oblea por los procesos necesarios de acuerdo al diseño del dispositivo planteado, se tiene sobre ella un tendido de dados idénticos. Cada dado es una unidad de circuito integrado que puede hacer la función de amplificador, sensor, receptor, procesamiento de información, entre otros.

Para la finalización del chip, la oblea pasa por un proceso de adelgazamiento y después los dados son separados empleando luz láser para hacer un corte adecuado. El dado se adhiere a un empaquetado utilizando pegamento epóxico, luego pasa por proceso de alambrado para hacer las conexiones del dado al resto del circuito. Un proceso de empaquetamiento es necesario para darle protección y colocar las guías. Algunos dados se incorporan a un tablero (PCB, por sus siglas en inglés), que está constituido por un conjunto de capas dieléctricas y metálicas; en su superficie se sueldan diferentes componentes electrónicos que son parte del

dispositivo final.

Por todo lo anterior, se puede asegurar que la industria microelectrónica desarrolla diariamente un gran número de procesos para la terminación de un producto de calidad y bajo costo.

Las maquinarias, instrumentos, procesos y espacios de trabajo acarrearán problemas intrínsecos que pueden mermar el buen funcionamiento de los circuitos integrados. Además, los procesos de producción de la industria microelectrónica requieren del estudio de las propiedades físicas, químicas y geométricas de las capas delgadas que constituyen los circuitos integrados. Debido a la complejidad de los procesos, lo riguroso de la geometría de los materiales, la búsqueda de la miniaturización y de la disminución de costos de producción y la mejora en la eficiencia, calidad y rendimiento de los productos de la industria semiconductora, es necesario la apertura de líneas de investigación que den soporte a los cambios en el diseño y uso de materiales que vayan encaminados a lograr los objetivos antes mencionados.

Un enfoque a dichas líneas de investigación está en el estudio de las propiedades físicas y químicas de los materiales que son diferentes cuando se fabrican capas delgadas y ultradelgadas y aparecen efectos como los de migración, difusión, caminos de conductividad no deseados y por tanto fuga de carga, entre otros. Además, las tecnologías de transistores incorporan nuevos diseños, con diferentes estructuras, procesos de fabricación y materiales. Para el estudio y desarrollo de tecnología es importante el sustento teórico del funcionamiento de los dispositivos electrónicos básicos tales como capacitores, resistores, inductores, diodos, transistores, así como sus aplicaciones, interconexiones y procesos de fabricación en la industria microelectrónica actual. Por ejemplo, la mayoría de los transistores comerciales que se fabrican en la actualidad son de tipo MOSFET y bipolar de unión.

El desarrollo de la tecnología de transistores se basa en la experimentación y diseño, producción, innovación de procesos, etc. Se busca alta eficiencia en los productos generalmente mediante la miniaturización para incorporar más dispositivos en un mismo volumen, siempre buscando los menores costos.

Así pues, debido al gran número de actividades, procesos, líneas de investigación tanto de la parte ingenieril como de la científica en la industria semiconductora, es importante crear un

---

panorama amplio ya que las actividades están íntimamente relacionadas y un conocimiento global permitirá a cada miembro de la industria desarrollar su trabajo con una visión bien dirigida para continuar vigentes en un mercado competitivo y evolutivo.

En cada uno de los procesos de manufactura se requiere de instrumentos y técnicas que permitan solucionar problemas o innovar, diseñar los experimentos adecuados y validar las hipótesis. Para ello, las caracterizaciones más relevantes son las eléctricas y las estructurales. Las pruebas eléctricas pueden ser tan sencillas como medir continuidad eléctrica o bien puede ser toda una caracterización en un barrido de voltaje en diferentes frecuencias bajo distintas excitaciones, para medir parámetros como capacitancia, conductancia o corriente. Con la caracterización óptica se miden las interacciones de una onda electromagnética con los materiales, y a través de esa interacción se puede inferir en la estructura cristalina o amorfa del material (Raman), sus constantes ópticas, grosores de las capas en estructuras (Elipsometría), así como su composición química (FTIR y Raman).

### *1.1. Breve contexto histórico del desarrollo de materiales semiconductores*

Los hombres sólo conocemos de nuestro pasado por libros de historia, museos y zonas arqueológicas, son el legado de lo que un día fuimos y sumado a la ciencia nos indican hasta donde llegaremos. La ciencia tiene la bondad de guiarnos a la verdad, es la herramienta intrínseca del hombre para no ser agente pasivo en su entorno; sino más bien un elemento cambiante, evolutivo y racional.

El hombre ha empleado los materiales de la naturaleza para fabricar herramientas, utensilios, armas y construir sus viviendas; echa mano de lo que se encuentra en su entorno para mejorar su calidad de vida, realizar sus actividades cotidianas de una forma más eficiente y rápida.

En la actualidad los dispositivos, aparatos y artefactos tecnológicos se han convertido en elementos indispensables en las labores e interacciones humanas. Las viviendas se han construido con materiales que minimizan los efectos del entorno como la humedad, los sismos, huracanes. Las estructuras con las que se construyen los edificios, puentes, carreteras, puertos

---

se caracterizan por diseños ingeniosos y duraderos. Los medios de comunicación y transporte han dado un giro impresionante en el siglo XX con la aparición de las telecomunicaciones y el transporte aéreo.

El desarrollo de la electrónica en los últimos años ha sido impresionante, aún vive la generación que vio la llegada del televisor y hace menos de diez años han arribado a México mejoras sustanciales en computación y telefonía celular. Sin embargo la industria electrónica va más allá de la comunicación y el entretenimiento; ya que en la actualidad resulta indispensable en robótica, cibernética, aeronáutica, en la industria médica, en la automotriz, en la educación y en la mayoría de las industrias que hoy se dedican a generar productos y servicios. Todo este progreso ha sido favorecido por la microelectrónica que es el campo encargado del diseño y manufactura de circuitos en la escala micrométrica.

Sin embargo, la microelectrónica no surge por sí sola, aparece de toda contribución del hombre en la comprensión de la naturaleza y de las herramientas y técnicas desarrolladas por su creatividad, curiosidad y necesidad. No es tarea trivial dar un panorama global de las contribuciones más relevantes del hombre al desarrollo tecnológico hasta llegar a la industria microelectrónica.

La microelectrónica aparece de la generación de todo ese conocimiento y de la investigación de otros importantes científicos contemporáneos que han sido reconocidos por sus aportaciones en esta área. Para seguir una línea de tiempo adecuada del desarrollo de la tecnología que hoy está en manos de la industria microelectrónica se mencionarán los primeros instrumentos y dispositivos electrónicos que aparecieron.

Una de las tecnologías que antecedieron a la microelectrónica más trascendente por su similitud en funcionamiento pero no en desempeño fue la de los tubos de vacío. En 1883, Thomas Edison descubre que la electricidad puede fluir a través de un medio gaseoso o en el vacío e inventó la bombilla incandescente entre muchos otros aparatos y dispositivos. Pero fue en el año de 1904 cuando John A. Fleming inventa el diodo de vacío, este dispositivo permite que la corriente fluya en una sola dirección y es sin duda uno de los dispositivos base de la industria electrónica. Al diodo de vacío le antecede un rectificador de estado sólido que era muy frágil e inestable. Un par de años más tarde se inventa el triodo, el cual no solo controla

---

la dirección de la corriente sino también su magnitud. En 1946 se inventó el Computador e Integrador Numérico electrónico (ENIAC, por sus siglas en inglés), diseñado por John Mauchly y J. Prosper Eckert. El ENIAC era capaz de desarrollar miles de sumas y cientos de multiplicaciones por segundo y abarcaba un área de 167 m<sup>2</sup>. Empleaba aproximadamente 7 200 diodos de vacío y elevaba la temperatura de su entorno a 50 °C.

El desarrollo de nuevos conocimientos de la Física permitió desarrollar los dispositivos electrónicos en estado sólido. En 1947 un grupo de científicos de los Laboratorios Bell, entre ellos, Bradford, Shockley, John Bardeen y Walter Houser Brattain inventaron el transistor de unión, recibiendo por su invención el premio Nobel de Física en 1956. El transistor de unión fue elaborado de material semiconductor y se utiliza como amplificador y como interruptor en los circuitos electrónicos. Un material semiconductor se caracteriza por tener una conductividad en el rango de 10<sup>3</sup> a 10<sup>-8</sup> siemens/centímetro (S/cm), dicho rango se encuentra entre los conductores y los aislantes. Uno de los primeros materiales semiconductores empleados en el diseño de dispositivos fue el germanio, más adelante se trabajó con el silicio, obteniendo buen rendimiento debido a su fácil oxidación y algunas propiedades eléctricas del material. En 1955 se desarrolla el primer transistor de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés).

En 1958 se desarrolló el primer circuito integrado (CI) monolítico por Jack Kilby en los Laboratorios de Texas Instrument. En los circuitos integrados se encapsulan muchos transistores y se pueden diseñar para múltiples aplicaciones. Los aparatos electrónicos que se usan hoy en día cuentan con estos circuitos que tienen ventajas muy superiores a la tecnología de vacío, principalmente en consumo de energía, tamaño, confiabilidad, versatilidad y capacidad.

A partir de la invención del circuito integrado se han desarrollado más tecnologías. Robert Noyce de Fairchild Semiconductor introdujo el proceso planar en el que se fabrican transistores individuales y luego se conectan. En 1960 se construye el primer MOSFET, usando un óxido delgado. En 1963 se desarrolla el (PMOS) FET y en 1971 se desarrolla el primer microprocesador en los laboratorios de la compañía Intel, utilizaba 2,300 transistores y empleaba tecnología PMOS, con una velocidad de 108 KHz.

La fabricación de los circuitos integrados ha mejorado gracias a novedosas técnicas. En 1965,

Gordon Moore, fundador de Intel, predijo que el número de transistores en un chip se duplicará cada dos años. Con esa mejora en la capacidad de los CI se cuenta con herramientas más veloces y eficientes.

En ciencia, una prueba clara de que los semiconductores son una línea de investigación vigente está en el premio Nobel de Física entregado en el 2014 a Akasaki, Amano y Nakamura por la invención de los diodos emisores de luz azul eficientes los cuales habilitan el ahorro de energía y presentan un mayor brillo en las fuentes de luz blancas [8].

Hoy, es la época en la que la ciencia y la tecnología se han aliado para la generación de nuevo conocimiento y herramientas para el hombre. Es el momento del ingenio humano, de un aprovechamiento más inteligente de la naturaleza que le permite romper los límites y desarrollar lo que hasta hace algunos años creíamos imposible.

## 1.2. Planteamiento de la investigación

El desarrollo de dispositivos semiconductores es una línea de investigación abierta y fructífera, donde los materiales nanoestructurados tienen potencial para el diseño de dispositivos optoelectrónicos. En esta investigación se fabrican capas de óxido subestequiométrico ( $SiO_{1,15}$ ) por evaporación térmica de monóxido de silicio, que al ser recocidas a altas temperaturas presentan segregación de fases formando nanopartículas de silicio (NPs) en una matriz de óxido de silicio amorfa. El proceso de recocido cambia considerablemente las características estructurales y por ende las propiedades optoelectrónicas. Los puntos cuánticos (NPs), término utilizado para definir electrones confinados en las tres dimensiones espaciales, hacen la función de centros de carga. Además se fabrican regiones de óxido estequiométrico en las inmediaciones de la matriz de óxido con nanocristales que actúan energéticamente como una barrera para retener la carga en los puntos cuánticos.

Los materiales se caracterizan por microscopías, espectroscopías y eléctricamente. El énfasis de esta investigación consiste en analizar el potencial de la espectroscopía elipsométrica para determinar los grosores de las películas, sus constantes ópticas, fracciones de volumen, homogeneidad y uniformidad de la estructura para así comparar los datos obtenidos con

microscopía electrónica de transmisión que es una técnica directa (no requiere de modelos para la interpretación de los datos medidos) e informativa [9].

La sensibilidad de la estructura a la radiación electromagnética en el espectro visible es de relevancia para aplicaciones en sensores y dosímetros. Por lo cual, mediciones de capacitancia-voltaje C-V y corriente-voltaje I-V incidiendo luz visible, UV e infrarroja sobre la estructura serán realizadas y analizadas.

En el presente trabajo las propiedades de estructuras MOS de capas o películas dieléctricas son estudiadas con un énfasis en el potencial de las técnicas e instrumentos utilizados para la caracterización.

### 1.3. *Hipótesis*

Para determinar las propiedades de los materiales nanoestructurados y compositos se requiere de su caracterización por diversas técnicas. Sin embargo, dichas técnicas pueden ser destructivas, costosas, lentas o requerir de una laboriosa preparación de la muestra, y para tener un panorama confiable de las propiedades se requiere corroborar o complementar con otras técnicas la información que se obtiene de una de ellas. Para optimizar todos los recursos en la investigación de materiales con nanopartículas de silicio se tiene la hipótesis de que se puede lograr una caracterización no destructiva, rápida y austera sin sacrificar en gran medida la confiabilidad mediante las técnicas de espectroscopía Raman, elipsométrica e infrarroja para determinar la composición química y las propiedades estructurales de los materiales.

### 1.4. *Justificación*

- Las estructuras MOS con nanoinclusiones  $0D$  en el dieléctrico han demostrado tener potencial en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos tales como sensores y dosímetros [10] [11]. Por ello, es de relevancia indagar en las propiedades de los materiales cuando se modifican algunos parámetros de la estructura como grosores de las capas, estequiometría y ambientes de recocido [12].

- La diversidad de técnicas y su potencial en el estudio de las propiedades de las nano inclusiones debe ser definido para poder recurrir a las que proporcionen la información con buena confiabilidad optimizando costos y tiempo.
- La industria microelectrónica regional abre un mayor campo a la investigación de sus procesos de fabricación con la intención de mejorarlos o dar soporte a cambios sustanciales en la tecnología involucrada en los procesos. Es importante conocer el potencial de las técnicas en la solución de problemas de la industria microelectrónica.

### 1.5. *Objetivo*

Analizar el potencial de las técnicas de caracterización tales como Espectroscopía Elipsométrica, Raman e Infrarroja para correlacionar los datos con Microscopía Electrónica de Transmisión, y así determinar las propiedades de materiales nanoestructurados y correlacionarlas con los procesos de fabricación.

### 1.6. *Objetivos específicos*

- Caracterización de las estructuras con óxido subestequiométrico con y sin recocido mediante las técnicas de espectroscopías elipsométrica, infrarroja y Raman [13]. Analizar los datos para determinar composición química, grosor de las capas, homogeneidad y uniformidad de la estructura, constantes ópticas, rugosidad y cualidades generales de la interfaz entre capas.
- Caracterización de las estructuras mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) para determinar los grosores de las capas y el perfil de concentración de silicio y oxígeno en la estructura mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) localizado, para inferir en la estequiometría y homogeneidad de la estructura. También mediante imágenes de alta resolución corroborar la presencia de los nanocristales cuando la muestra se somete a un recocido de 1000 °C.

- 
- Caracterización de las estructuras mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) para determinar ambiente químico en la superficie de las estructuras fabricadas, con un enfoque en el estudio del efecto de recocido de doble etapa, primero en ambiente de oxidación ( $N_2 + O_2$ ) y después en ambiente inerte, sobre la composición química de capas ( $SiO_x$ ) enriquecidas en Si. El ambiente químico cambia los valores de la energía de los electrones hasta los niveles más profundos del átomo y a través de ese cambio se puede determinar la composición química, por ello la técnica es también conocida con el nombre de espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA, por sus siglas en inglés). Mediante resolución angular [14] y erosión iónica se hará un perfil de profundidad [15].
  - Mediante microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) se observará la rugosidad de la superficie que es relevante en el análisis de datos obtenidos por técnicas ópticas (reflexión difusa) [16] [17] y en la calidad de la interfaz óxido-metal.
  - Caracterización eléctrica de las estructuras para estudiar los mecanismos de transporte y atrape de carga mediante curvas C-V e I-V en oscuridad y bajo iluminación con luz.
  - Obtener información acerca de la influencia de los procesos de fabricación y tratamientos térmicos de las muestras en su estructura final. Así como la correlación entre las propiedades eléctricas y las características estructurales de los materiales y analizar su potencial en la aplicación de dispositivos optoelectrónicos.
  - Comparación de los datos obtenidos por las diferentes técnicas para poder evaluar si tienen potencial y sensibilidad en el estudio de los parámetros de mayor impacto en las propiedades y comportamiento de las estructuras estudiadas. Y con lo anterior comprobar la hipótesis.

## 2. MARCO TEÓRICO

Los conceptos y leyes de la física fundamentales para la comprensión de esta investigación son desglosados en el siguiente bloque, sobre todo los avances más significativos de la física que se han reportado recientemente. En esencia se busca compilar en un texto comprensible las leyes a través de las cuales se rigen las partículas en los procesos de fabricación y caracterización. También tiene el objetivo de acercar al lector a la teoría básica de semiconductores y sus propiedades, así como de sus interacciones con campos electromagnéticos.

### 2.1. *Introducción a los semiconductores: Propiedades de los materiales del estado sólido.*

#### *El efecto fotoeléctrico*

Hasta antes del siglo XX la física desarrollada se conoce como clásica, se encontraron las leyes de Newton que rigen la dinámica de los cuerpos, las leyes de Maxwell que modelan los campos electromagnéticos y las leyes de la termodinámica para estudiar los procesos de intercambio y transformación de energía. Sin embargo, existían algunos fenómenos que no podían ser explicados con las leyes de la Física clásica. Uno de ellos es la radiación de cuerpo negro, el cual de manera idealizada absorbe toda la radiación que le incide, no refleja la luz, toda la radiación electromagnética que emite es aquella que se genera en el cuerpo, cuando se estudia el espectro de emisión se observa que a mayor temperatura la longitud de onda máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) se desplaza hacia el lado más energético del espectro (ultravioleta). La ecuación 2.1 corresponde al modelo clásico conocido como Rayleigh-Jeans para interpretar el fenómeno.

$$B(T) = \frac{2ckT}{\lambda^4} \quad (2.1)$$

Donde  $B$  es la radiancia,  $k$  la constante de Boltzmann,  $c$  la velocidad de la luz y  $T$  la temperatura. Sin embargo, dicho modelo viola la primera ley de la termodinámica ya que requiere de una energía infinita para longitudes de onda pequeñas, este caso se conoce como catástrofe ultravioleta. Sin embargo, años más tarde el fenómeno de radiación del cuerpo negro es modelado por Max Planck con la Ecuación 2.2.

$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{[h\nu/kT]} - 1} \quad (2.2)$$

Donde  $I$  es la potencia irradiada por unidad de área,  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia. Planck propone que en sistemas microscópicos la energía se absorbe o emite sólo en paquetes discretos; de tal forma que a pesar de que exista una cantidad de energía  $U$  disponible, si ésta no es mayor al valor de umbral requerido no podrá ser absorbida o emitida en radiación.

Otro de los fenómenos que fueron explicados con mecánica cuántica es el efecto fotoeléctrico, el premio Nobel le fue otorgado a Albert Einstein por la explicación de dicho fenómeno. El experimento consiste en incidir radiación electromagnética sobre una placa metálica y coleccionar los electrones emitidos en otro electrodo. Para radiación infrarroja no se emite ningún electrón y la corriente detectada es nula, esto a pesar de que se incremente la intensidad de la luz y por tanto la potencia de la onda electromagnética. Al incidir luz de otros colores tales como rojo, amarillo, verde la corriente eléctrica sigue siendo nula, sin importar la intensidad de la radiación incidente.

Sin embargo, al incidir con luz azul o ultravioleta se detecta una corriente y ésta se incrementa con la intensidad de la luz. Este fenómeno no puede ser explicado con la teoría electromagnética clásica que indica que a mayor potencia de onda, los electrones adquieren la energía suficiente para ser desprendidos del átomo. Einstein aplica la teoría de Planck sobre la energía cuantizada y modela a la luz como un conjunto de partículas de energía discreta dependiente de la frecuencia llamados fotones. La energía de un fotón se calcula como:

$$E = h\nu \quad (2.3)$$

Donde  $h$  es la constante de Max Planck y  $\nu$  es la frecuencia de la luz. Einstein asigna al

metal una función de trabajo,  $\phi$ , que es la energía que requiere un electrón libre para salir al vacío. Si la energía del fotón incidente no es igual o mayor a la función de trabajo, éste se quedará en el material y por tanto no hay electrones colectados, cuando se incrementa la intensidad de la radiación sólo se incrementa el número de fotones por unidad de tiempo. Sin embargo, todos tienen la misma energía insuficiente para que el electrón se libere al vacío. Cuando la longitud de onda es más pequeña los fotones son más energéticos y por tanto se tiene energía suficiente para que el electrón se libere, y la energía excedente se transforma en energía cinética del electrón. La energía cinética del electrón puede calcularse empleando la ecuación 2.4.

$$E_k = hv - \phi \quad (2.4)$$

### 2.1.1. Propiedades de los materiales

#### *Propiedades de los sólidos dependiendo de su ordenamiento atómico.*

Los materiales pueden clasificarse de acuerdo a la periodicidad de la distribución espacial de sus átomos. Si los átomos del material se encuentran distribuidos en un arreglo periódico y ordenado son conocidos como cristalinos. Si no existe periodicidad y orden se conocen como materiales amorfos, algunos materiales cuentan con regiones o granos orientados en diferentes direcciones, estos materiales son llamados policristalinos.

De acuerdo al arreglo periódico se puede concluir que los materiales cristalinos son anisotrópicos, indicando que la respuesta del material puede ser diferente de acuerdo a la dirección en la que se aplica alguna excitación, ya sea térmica, eléctrica, mecánica o de cualquier otro tipo. Los materiales amorfos son isotrópicos, lo que implica que sin importar la dirección de excitación o estímulo aplicado el material tendrá la misma respuesta, a los materiales policristalinos se les atribuyen propiedades isotrópicas estadísticas.

Existen siete sistemas cristalinos : triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal, cúbico. Los átomos en dichos sistemas pueden establecerse en diferentes posiciones de la celda, cuando es solo en los vértices se conoce como celda simple, además de ocupar los vértices los átomos pueden ubicarse en el punto central de la celda ( red cen-

trada en el cuerpo), o bien posicionarse en las caras (red centrada en la cara). Así, suman 14 redes conocidas como redes de Bravais, cada punto de la red puede coincidir con uno o más átomos, lo que lleva a muchas formas en las que los materiales puedan cristalizar. La red del diamante, por ejemplo, es una cúbica centrada en el cuerpo donde cada punto de la red coincide con dos átomos idénticos.

Para reproducir una red completa solo se requiere de una celda conocida como unitaria, con su repetición mediante traslación se reproduce todo el cristal. Mediante los vectores base de la siguiente ecuación:

$$\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (2.5)$$

donde  $u, v, w$  son números enteros.

### *Conductividad eléctrica.*

La conductividad es una medida de la facilidad con la que los electrones pueden fluir a través del material cuando se les aplica un campo eléctrico, bajo este parámetro los materiales se clasifican como: conductores, semiconductores y dieléctricos.

El valor de conductividad del material está ligado a la configuración electrónica del elemento, o de los elementos que conforman el compuesto. Los electrones que se encuentran en el último nivel energético son conocidos como electrones de valencia y son de relevancia para estudiar la conductividad del material y la afinidad para formar enlaces con otros elementos.

La plata, por ejemplo, tiene dos electrones en su último nivel ( $n=5$ ), cuando el elemento posee menos de cuatro electrones de valencia estos tienden a desprenderse de ellos para adquirir una configuración más estable, y por tanto abundan los electrones libres. Por lo que en este caso la plata tiene una buena conductividad.

El azufre tiene en su último nivel de energía ( $n=3$ ) seis electrones, en este caso es más favorable que los electrones estén arraigados al átomo, por lo que estos materiales no son buenos conductores de corriente eléctrica. Por último, el germanio tiene cuatro electrones en su última capa ( $n=4$ ) bajo estas condiciones los electrones se encuentran en un término medio en cuanto a que tan arraigados están sus electrones a los núcleos de los átomos. Si

estos elementos, conocidos como semiconductores adquieren energía térmica, existirá una cantidad de electrones libres que aumentan la conductividad del material. Sin embargo, en el límite de temperaturas de 0 absoluto todos los electrones se encontrarán arraigados al núcleo formando un enlace covalente y la conductividad del material semiconductor es cero. Los enlaces químicos se clasifican en iónicos, covalentes polares y no polares y metálicos. Los átomos buscan una estabilidad energética y ésta la logran cuando hay ocho electrones en su último nivel de energía (regla del octeto) o dos electrones para el caso del hidrógeno. Los elementos de la columna VIII de la tabla periódica tienen ocho electrones en su último nivel de energía, estos elementos son conocidos como gases nobles o inertes y se caracterizan por que generalmente no forman moléculas con otros elementos debido a que su configuración electrónica es estable.

En los enlaces iónicos un elemento que puede tener un electrón de valencia puede transferirlo a otro que tiene siete formando iones que son enlazados por fuerzas de atracción coulombianas. En el caso de los enlaces covalentes, los elementos comparten los electrones para cumplir con la regla del octeto; en la molécula de metano ( $CH_4$ ) por ejemplo, el Hidrógeno posee un electrón de valencia, cada uno de los Hidrógenos comparte un electrón con el carbono que tiene 4 electrones de valencia.

### *Mecanismos de transporte de portadores de carga eléctrica*

Existen diferentes procesos que favorecen la corriente eléctrica en los dispositivos semiconductores. Los procesos de transporte de carga más importantes en las estructuras que se estudian en esta tesis son: arrastre, difusión, termoiónica y de tunelaje.

El mecanismo conocido como arrastre se debe a la aplicación de un campo eléctrico que acelera a los electrones en sentido contrario al campo eléctrico  $E$  y los huecos en el mismo sentido. La corriente de arrastre,  $J$ , se puede calcular con la ecuación:

$$J = (n\mu_e + p\mu_h)eE \quad (2.6)$$

Donde  $\mu$  es la movilidad del portador. Para semiconductores no polares, tales como el germanio y el silicio, la presencia de fonones acústicos y por impurezas ionizadas resulta en

la dispersión de los portadores que afectan significativamente la movilidad [18].

Otro de los mecanismos de transporte es la difusión que se da cuando hay un gradiente de concentración de portadores de carga, existe una difusión de éstos dirigida de la región de mayor concentración a la región de menor concentración. La difusión se puede modelar con la segunda Ley de Fick:

$$J = D_n q \nabla n - D_p q \nabla p \quad (2.7)$$

Donde  $D_n$  y  $D_p$  son los coeficientes de difusión para electrones y huecos respectivamente,  $n$  la concentración de electrones y  $p$  la de huecos.

Otro mecanismo de conducción es la emisión termoiónica, que da lugar a corrientes de portadores mayoritarios y que está asociada a una barrera de potencial, donde el parámetro crítico es la altura de la barrera y no su forma. Esta corriente se genera cuando los portadores adquieren la energía térmica suficiente para cruzar la barrera.

El tunelamiento cuántico es otro de los mecanismos de transporte. En la teoría clásica, los portadores estarían completamente confinados por las paredes de potencial, solo algunos con energía por arriba de la barrera de potencial pueden cruzarla, como se discutió en el caso de emisión termoiónica. En mecánica cuántica a un electrón se le asocia una función de onda y ésta no termina abruptamente en la pared de potencial finito e incluso puede penetrar a través de la barrera, por lo que la probabilidad de que un electrón atravesase o tunele a través de la barrera de altura y ancho finito es diferente de cero (Ver figura 2.1). La corriente es generada por los electrones que tunelan, mientras menor sea el ancho y la altura de la barrera mayor es la corriente.

### *Recombinación, Generación y Tiempos de vida de los portadores.*

La conductividad del semiconductor es dependiente de la temperatura debido a que por energía térmica algunos electrones de la banda de valencia suben a la banda de conducción, generándose pares electrón-hueco. Sin embargo, también existe la probabilidad de que un electrón libre se recombine con un hueco, si en la estructura semiconductor la tasa de gene-

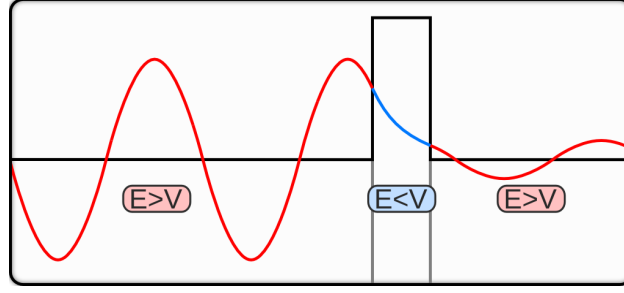


Fig. 2.1: Función de onda del electrón en una barrera de potencial, [19].

ración y de recombinación es la misma, se dice entonces que el sistema está en equilibrio y como consecuencia se tiene una concentración de portadores constante. Sin embargo, cuando la condición de equilibrio térmico de un sistema semiconductor es perturbada (ejemplo  $np \neq n_i^2$ ), existen procesos para restaurar el sistema a  $np = n_i^2$ .

Estos procesos son de recombinación cuando  $pn > n_i^2$  y de generación térmica cuando  $pn < n_i^2$ . Los procesos de recombinación pueden dar lugar a la emisión de un fotón o a la transferencia de energía a otro electrón libre, proceso conocido como emisión Auger y en muchos casos el proceso más favorable es como disipación de calor.

Las transiciones de banda a banda son más probables en los semiconductores de *bandgap* directo. Para este tipo de transición, la tasa de recombinación,  $R_e$ , es proporcional al producto de concentraciones de electrones y huecos, dado en la Ecuación 2.8.

$$R_e = R_{ec}pn \quad (2.8)$$

Donde  $R_{ec}$  es conocido como el coeficiente de recombinación, y está relacionado a la generación térmica,  $G_{th}$ , por:

$$R_{ec} = \frac{G_{th}}{n_i^2} \quad (2.9)$$

En la condición de equilibrio se tiene que  $R_e = G_{th}$ . Sin embargo, bajo una inyección de nivel bajo, definida como el caso en el que los portadores en exceso  $\Delta p = \Delta n$  son menos que los portadores mayoritarios, para un material tipo n, se tiene  $p_n = p_{n0} + \Delta p$  y  $n_n \approx N_D$ , la tasa de transición neta,  $U$ , está dada por:

$$U \approx R_{ec} \Delta p N_D \equiv \frac{\Delta p}{\tau_p} \quad (2.10)$$

Los portadores tienen un tiempo de vida antes de recombinarse que depende de la energía que llevan, de las condiciones de equilibrio térmico y de los mecanismos de dispersión que se dan a través de la red. El tiempo de vida para los huecos en un material tipo n, se puede calcular con la ecuación:

$$\tau_p = \frac{1}{R_{ec} N_D} \quad (2.11)$$

### 2.1.2. Unión p-n

En una unión abrupta p-n, existen dos mecanismos de transporte de los portadores, la difusión y el arrastre. El mecanismo inicial es el de difusión, los electrones se difunden a la región *p* y los huecos a la región *n*. Se dan procesos de recombinación en las inmediaciones de la interfaz, de tal manera que en dicha región se agotan los portadores móviles y quedan los átomos ionizados. La región es conocida como zona de agotamiento y el ancho de la región depende de la concentración de dopantes en cada material.

Si uno de ellos es altamente dopado y el otro ligeramente dopado, la región con mayor dopaje será la más angosta, esta región de carga genera un campo eléctrico y por ende una corriente de arrastre en la unión. El sistema llega al equilibrio térmico cuando ambas corrientes, la de difusión y de arrastre de los portadores son en magnitud iguales, por lo que la corriente neta es igual a cero.

En la Figura 2.2 se grafica al campo eléctrico en la región de agotamiento dependiente de la posición y se nota que el campo es más intenso en la unión ( $x=0$ ). La recta de mayor pendiente implica que el grosor de la zona de agotamiento es más estrecho.

Algunos parámetros marcados son la caída de potencial, para el caso de silicio es de aproximadamente 0.65 V. Cuando los mecanismos de difusión y de arrastre se neutralizan, el nivel de Fermi se vuelve continuo en toda la estructura y se da un doblamiento de las bandas de energía, lo cual da una medida de la energía que requiere un portador para ir de

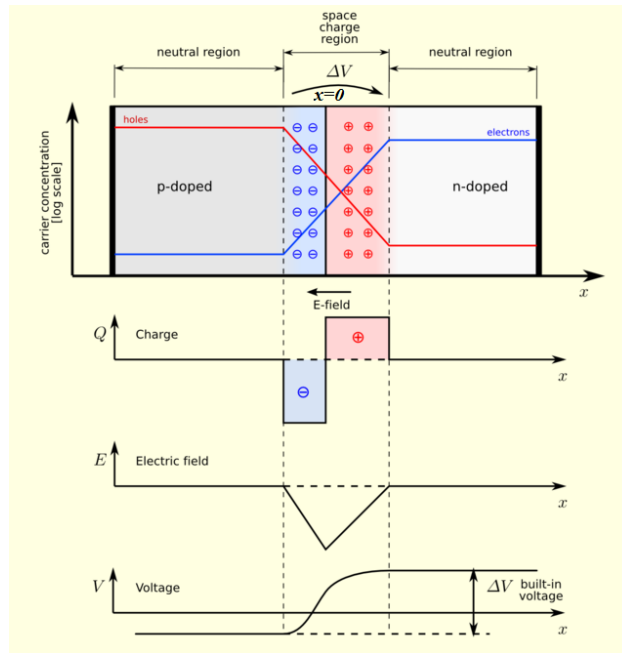


Fig. 2.2: Unión pn, [20].

una región a la otra y retroalimentarse a través de un circuito. La energía requerida es la carga del portador por el potencial que tiene que atravesar.

La unión p-n se puede polarizar de forma directa y de manera inversa. En la polarización directa el potencial más alto se conecta al material tipo p, así la barrera de potencial disminuye y favorece la inyección de portadores. Para una polarización inversa se conecta el potencial más alto al material tipo n, esto conlleva a un nuevo estado que para lograr el equilibrio incrementa los mecanismos de recombinación que dan lugar a un ensanchamiento de la región de carga en la unión y por tanto un potencial más alto. En esta polarización sólo hay corriente por portadores minoritarios y es muy pequeña, en el orden de los microamperes.

### 2.1.3. Capacitor y Transistor MOS

Los capacitores son dispositivos que almacenan energía mediante cargas eléctricas. Una configuración sencilla de un capacitor consiste en un par de placas metálicas separadas por vacío o por un material aislante, papel, por ejemplo. Cuando se conecta una batería entre sus terminales, los electrones que se encuentran en la lámina conectada al potencial más alto

se transfieren a la otra lámina, quedando cargadas. La capacitancia ( $C$ ) es una medida de la cantidad de carga ( $q$ ) puede almacenar el capacitor al conectarle una diferencia de potencial ( $V$ ).

La relación entre la carga que almacena un capacitor y el voltaje aplicado es la siguiente:

$$dq = CdV \quad (2.12)$$

Para un capacitor de placas paralelas la capacitancia se puede calcular mediante la ecuación:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{x} \quad (2.13)$$

Donde,  $A$  es el área de las placas,  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío y su magnitud es de  $8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ ,  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa del dieléctrico (aislante) que se encuentra entre las placas y  $d$  es la distancia que las separa.

El capacitor MOS, está conformado por una estructura metal, óxido, semiconductor. En la Figura 2.3(a) se presenta la sección transversal de un capacitor MOS con dieléctrico de  $\text{SiO}_2$ , Si como semiconductor y Al como metal, mientras que en la Figura 2.3 (b) se muestra el diagrama de bandas de una estructura MOS con un semiconductor tipo  $n$ . Cuando se estudian los mecanismos de transporte es relevante analizar algunos parámetros de las bandas, tales como función de trabajo y afinidad electrónica de los materiales. El estudio del comportamiento del capacitor variando el voltaje de polarización aplicado entre el sustrato y la compuerta es una herramienta poderosa en la investigación de las cualidades del óxido y de la calidad de la interfaz óxido-silicio.

En un capacitor MOS ideal las funciones de trabajo del metal y semiconductor son iguales y no existe carga en la interfaz del óxido-semiconductor ni atrapadas en el óxido, en este caso el diagrama de las bandas de energía corresponde a bandas planas. Sin embargo, en estructuras no ideales se genera un movimiento de portadores hasta que el nivel de Fermi es constante en la estructura, esto debido a la diferencia de funciones de trabajo o por cargas en el óxido y como consecuencia se genera un doblamiento de las bandas en el semiconductor. Se puede calcular el potencial conocido como voltaje de bandas planas con la Ecuación 2.14

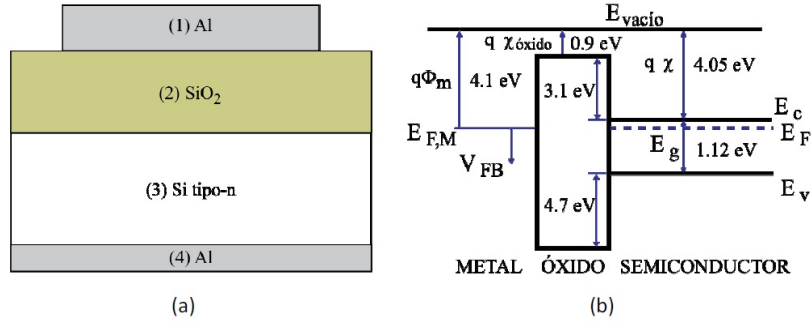


Fig. 2.3: (a) Sección transversal de la estructura MOS. (b) Diagrama de bandas de energía en una estructura metal- óxido de silicio- silicio tipo n. [18]

que es el voltaje que se requiere aplicar externamente para que la banda energética se vuelva plana.

$$V_{FB} = \Phi_M - \Phi_S - \frac{q_i}{C_{ox}} - \frac{1}{\epsilon_{ox}} \int_0^{t_{ox}} \rho_{ox}(x) x dx \quad (2.14)$$

Donde  $\epsilon_{ox}$  es la permitividad relativa del óxido,  $q_i$  es la carga en la interfaz,  $t_{ox}$  es el grosor del óxido y  $\rho_{ox}(x)$  es la densidad de carga en el óxido. El capacitor tiene tres modos de operación principales: de acumulación, agotamiento e inversión. Los parámetros más relevantes que definen la región de trabajo son el voltaje de bandas planas, la concentración de portadores del semiconductor, la calidad de la interfaz semiconductor-óxido, así como las trampas, defectos en el óxido y su grosor.

### Modos de operación de la estructura MOS

En la Figura 2.4 pueden observarse el diagrama de bandas para la estructura MOS para semiconductor tipo  $p$  en los diferentes modos de operación. Para un sustrato tipo  $p$  la **acumulación** se genera cuando el voltaje en la compuerta  $V_g$  es menor al voltaje de bandas planas, los huecos son atraídos a la superficie del silicio por la carga negativa inyectada al metal de compuerta, estos huecos forman el otro electrodo de un capacitor de placas

paralelas. Por tanto la capacitancia del óxido se calcula como:

$$\frac{C_{OX}}{A} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_x}{t_{ox}} \quad (2.15)$$

La región de **agotamiento** se da cuando el voltaje  $V_g$  comienza a ser mas positivo respecto al  $V_{fb}$ , así los huecos son repelidos de la superficie del silicio formando una región en la superficie agotada de portadores móviles (zona de agotamiento). La capacitancia total disminuye debido a la capacitancia en serie que se incorpora a la capacitancia del óxido y se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$C(V_G) = \frac{1}{\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_s(V_g)}} \quad (2.16)$$

El proceso de **inversión** se da cuando el voltaje de compuerta es más positivo con respecto a un voltaje de umbral  $V_{TH} = 2\psi_{bulk} = \frac{E_f - E_i}{q}$ , en este caso una capa invertida de portadores es creada en la superficie del silicio. Dicha condición de umbral está dada por la equidad entre los portadores minoritarios y los del dopaje inicial.

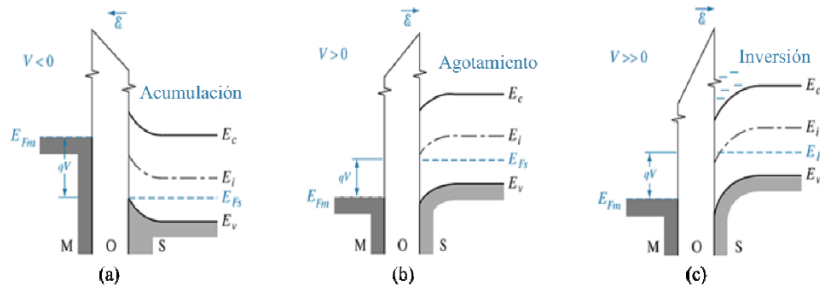


Fig. 2.4: Diagrama de energía en una estructura MOS bajo polarización para material semiconductor tipo p.

Un transistor MOS es un dispositivo que se aplica en la amplificación y conmutación de señales y es uno de los de mayor importancia comercial. La estructura del transistor MOS se aprecia en la Figura 2.5, el dispositivo está compuesto por una compuerta (G), una base (B), un drenador (D) y un surtidor (S). A la interfaz entre el óxido y el semiconductor se le conoce como superficie y a la región entre el drenador y el surtidor, sobre la superficie del silicio se le conoce como canal. Para dopar las regiones de drenador y surtidor se efectúa una

implantación de iones, dichas regiones son de unos cientos de nanómetros.

La compuerta es generalmente de aluminio o silicio policristalino altamente dopado, al aplicar potencial eléctrico entre la compuerta y la base se puede llevar al capacitor a un comportamiento de acumulación o de inversión de portadores. Un transistor NMOS opera en modo de corte cuando  $V_{GS} < V_{TH}$ , que es la condición de acumulación en la que el canal está cerrado. Bajo la condiciones  $V_{GS} > V_{TH}$  y  $V_{DS} < (V_{GS} - V_{TH})$  el transistor pasa a estado de conducción y la diferencia de potencial entre drenador y surtidor genera una corriente lineal. El transistor opera en modo activo bajo las condiciones  $V_{GS} > V_{TH}$  y  $V_{DS} > (V_{GS} - V_{TH})$ .

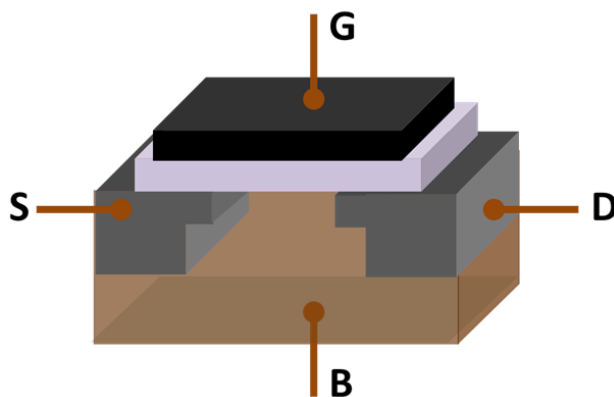


Fig. 2.5: Estructura de un transistor MOS, [21].

## 2.2. Procesos de fabricación de la industria microelectrónica

Los avances en el desarrollo y aplicación de la tecnología de los circuitos integrados (CI) han permitido emerger a la ingeniería de procesos microelectrónicos como una disciplina independiente. Los procesos que se definen a continuación son los de mayor relevancia para este trabajo de tesis.

### 2.2.1. Litografía

La litografía es una técnica para definir las áreas sobre la superficie del semiconductor donde se puede realizar difusión, implantación o depósito en un volumen limitado y localizado en el material. El proceso requiere de una sustancia conocida como *fotore Resist*, es un polímero

que modifica su solubilidad cuando se expone a la luz. Aplicando una máscara se logra una exposición controlada de la luz al *fotore sist* que previamente se distribuyó homogéneamente en la superficie de la oblea. Después de la exposición se aplica un ácido sobre el *fotore sist* que remueve la región donde se expuso a la luz cuando el *fotore sist* es positivo o donde no se expuso en el caso del negativo. Así, sobre la oblea se extiende la topografía propuesta en la máscara y la oblea queda expuesta en algunas regiones para los fines mencionados.

### 2.2.2. Oxidación Térmica del Silicio

Los materiales se encuentran expuestos a la atmósfera que está compuesta por nitrógeno y oxígeno. Los metales y semiconductores tienden a formar en su superficie un óxido nativo no estequiométrico de entre 10 y 25 Angstroms. A temperatura ambiente el coeficiente de difusión de  $O_2$  en el óxido formado es muy bajo y el proceso de oxidación se limita a estos grosores. Para la industria microelectrónica dicho óxido no tiene las cualidades requeridas como baja densidad de carga fija en la región del  $SiO_2$  cerca de la interfaz  $c - Si/SiO_2$  y buenas propiedades dieléctricas por lo que mediante procesos químicos se logra su remoción. Una de las razones por las que el silicio ha predominado en la industria microelectrónica es que se puede obtener un óxido de buena calidad que se usa como material dieléctrico.

El proceso de oxidación térmica permite un crecimiento controlado de óxido de silicio estequiométrico ( $SiO_2$ ), para ello se expone la oblea de silicio a un ambiente oxidante a altas temperaturas en un horno. Calculando el coeficiente de difusión se puede aproximar la tasa de crecimiento del óxido, o bien su grosor, de acuerdo al tiempo de exposición. Algunos de los parámetros que influyen en la tasa de crecimiento y calidad del óxido son el ambiente oxidante: húmedo o seco; la orientación de la oblea :  $\langle 100 \rangle$  o  $\langle 111 \rangle$ , la presión, la temperatura y la energía de activación ( $E_A$ ). La oxidación húmeda se usa para crecer óxidos relativamente gruesos aplicados en el enmascaramiento. La oxidación seca resulta en un óxido de mayor densidad dando lugar a voltajes de ruptura mayores de 10 MV/cm, a una densidad de defectos a la interfaz  $< 10 \times 10^{10} cm^{-2} eV^{-1}$  y a que la densidad de carga fija sea aproximadamente  $10 \times 10^{10} cm^{-2}$ , por lo que, la oxidación seca se aplica cuando se requiere una capa dieléctrica de alta calidad en una estructura semiconductor, sobre todo

como dieléctrico de compuerta en transistores MOS [7].

### 2.2.3. Difusión

La difusión es un fenómeno que se da cuando existe un gradiente de concentración. Si se quiere dopar un semiconductor del grupo IV para modificar sus propiedades ya sea con elementos del grupo III o del V de la tabla periódica de elementos químicos puede emplearse el proceso de difusión para lograr cierta concentración de dopantes por unidad de volumen. El proceso consiste en exponer la superficie de la oblea a la sustancia dopante para que se incorpore a la red ya sea vía sustitucional (vacancias) o intersticial (espacios entre átomos de la red), para ello se requieren de altas temperaturas de alrededor de los  $1000^{\circ}C$ .

El perfil de concentración de impurezas en el semiconductor depende de si la fuente se mantiene constante en la superficie de la oblea o si es limitada. Cuando la fuente es constante la concentración de impurezas en la oblea puede modelarse con una función de tipo *erfc*. Si es fuente limitada, la concentración de impurezas tendrá una distribución de tipo gaussiano. Los coeficientes de difusión dependen exponencialmente de la temperatura y siguen el comportamiento de Arrhenius expresado en la Ecuación 2.17.

Donde ( $D_0$ ) corresponde al valor del coeficiente de difusión extrapolado a una temperatura infinita. Dicho valor es diferente para cada material dopante: el boro, por ejemplo, tiene un coeficiente de difusión de  $10.5 \text{ cm}^2/s$ , mientras el del arsénico es de  $0.32 \text{ cm}^2/s$ .

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad (2.17)$$

### 2.2.4. Implantación de Iones

Otra forma de incorporar impurezas dopantes a la oblea de silicio es mediante la implantación de iones, donde mediante un haz concentrado de iones acelerados con una energía suficiente se introducen las impurezas en la oblea de silicio, previo a ello se puede requerir un proceso de litografía para implantar puntualmente o localizadamente en determinadas regiones de la oblea.

La tecnología de implantación de iones requiere por tanto de una fuente que opera a altos

---

voltajes (25 kV) y produce el plasma que contiene la impureza deseada. El arsano, fosfano y diborano, así como otros gases pueden ser usados en la fuente. Los iones pasan a través de un espectrómetro de masas para seleccionar los iones deseados de acuerdo a su masa, los cuales pasan a través de una abertura dentro de la columna del acelerador principal. Después de la selección los iones son acelerados con una energía adicional por encima de los 5 MeV, este valor depende de la profundidad de unión deseada y del grosor del óxido de máscara. Finalmente los iones pasan por un sistema de barrido X-Y que se encarga de barrer el haz sobre un área de la oblea para lograr una implantación uniforme y lograr la dosis deseada. El perfil de concentración que se obtiene con esta técnica es gaussiano [7].

### 2.2.5. Depósito de Películas

En la investigación de materiales y en la fabricación de dispositivos semiconductores así como en varias otras aplicaciones es necesario formar películas delgadas de diferentes materiales, propiedades y grosores. Por eso, los procesos de crecimiento de películas delgadas son investigados activamente.

Dos técnicas de relevancia por su gran uso en la industria para depósito de películas son evaporación térmica y espurreo. En la primera técnica el material se calienta por contacto hasta su punto de evaporación colocándolo sobre una lámina o alambre de tungsteno que se calienta por efecto Joule cuando se inyecta una corriente. Al evaporarse el material se desprende en forma radial y se condensa en la superficie del sustrato, para ello se requiere un alto vacío. La presión de operación está en el orden de  $2.5 \times 10^{-3}$  torr. La corriente de operación para lograr la evaporación depende de la forma y masa del evaporador, de la masa del material para evaporar y de otros factores relacionados con el sistema. Por ejemplo, para evaporar aluminio con un filamento de tungsteno de 0.5 mm se requiere de una corriente aproximada de 15 Amperes (A), en base a esto se tiene una velocidad de depósito de 1.5 a 2.5 angstroms/segundo.

En la técnica de espurreo se requiere también de un alto vacío, son tres los procesos de relevancia en la técnica: la erosión del blanco, el transporte de la materia erosionada y la incorporación de los átomos en el sustrato. Para la erosión del blanco se genera un ambiente

de argón ionizado o de otros gases, mediante intercambio de energía con el blanco los iones desprenden materia de manera radial sobre toda la cámara. Es importante optimizar las condiciones para obtener la película deseada, por ejemplo, la densidad de plasma que es relevante en el rendimiento de erosión. Para películas metálicas se emplea una fuente de DC y para dieléctricas se usa una fuente de RF para evitar el efecto de carga en la película dieléctrica por los electrones libres en el plasma, ya que dicha carga genera un campo eléctrico que modifica la dinámica de los iones.

### 2.3. Técnicas de caracterización por espectroscopías

#### 2.3.1. Espectroscopía elipsométrica

El elipsómetro es un instrumento que mide el cambio de polarización cuando una onda electromagnética es reflejada o transmitida a través de un material. En la Figura 2.6 se esquematiza como un conjunto de ondas polarizadas linealmente en un rango espectral inciden con un ángulo  $\theta$  en una estructura multicapa, cada capa con un grosor y constantes ópticas específicas. La onda reflejada, que proviene de la interferencia de todas las reflexiones y transmisiones dadas en las interfaces de la estructura resulta en una onda polarizada elípticamente [24].

#### *Parámetros $\Delta$ y $\psi$ en el análisis de materiales por espectroscopía elipsométrica.*

Para definir una onda electromagnética se requiere conocer su amplitud, frecuencia, fase y polarización. La polarización de la onda se puede definir con las componentes  $p$  y  $s$ . Para la polarización  $p$  el campo incidente y el reflejado oscilan en el mismo plano, conocido como de incidencia. En la polarización  $s$  los campos son tangenciales a la superficie y normales al plano de incidencia. Las ecuaciones 2.18-2.21 son conocidas como ecuaciones de Fresnel y a través de ellas puede calcularse la intensidad de campo eléctrico que se refleja y se transmite cuando la onda pasa de un medio a otro, esto para ambas polarizaciones, la  $p$  y la  $s$  [9].

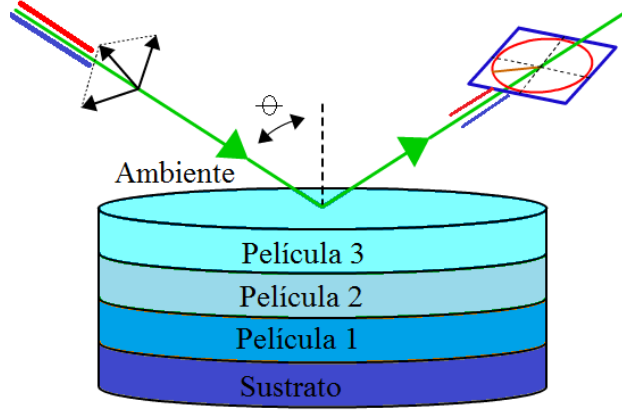


Fig. 2.6: Estado de la polarización de una onda reflejada que se transmitió por una estructura multicapa.

$$r_p \equiv \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (2.18)$$

$$t_p \equiv \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (2.19)$$

$$r_s \equiv \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (2.20)$$

$$t_s \equiv \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (2.21)$$

Donde  $\theta_1$  y  $\theta_2$  corresponden al ángulo de incidencia y al transmitido respectivamente,  $n_1$  y  $n_2$  son los índices de refracción de los medios,  $r_p$  y  $t_p$  son los coeficientes de reflexión y transmisión para la polarización  $p$ , mientras  $r_s$  y  $t_s$ , corresponden a los de la polarización  $s$ . Existen relaciones similares cuando los materiales son absorbentes, pero se utilizan índices de reflexión complejos. El cociente del coeficiente de reflexión complejo de la onda polarizada tipo  $p$  entre el de la polarizada tipo  $s$ , ( $\rho = \frac{r_p}{r_s}$ ) da una relación del desfaseamiento de la onda y del cambio de amplitud de sus componentes. La equivalencia del cociente se observa en la ecuación 2.22, donde  $\rho$  es un valor complejo que depende del grosor, del índice de refracción

y de la coeficiente de extinción de la película [25].

$$\rho(N, d, \theta) = \tan \psi \exp^{i\Delta} \quad (2.22)$$

Mediante los valores medidos  $\Delta$  y  $\psi$  se puede construir un modelo óptico para determinar las constantes ópticas tales como el índice de refracción,  $n(h\nu)$ , y el coeficiente de extinción  $k(h\nu)$ :  $N = n - ik$ , así como la función dieléctrica compleja.

En el espectro ( $\Delta$  y  $\psi$ ) el efecto de interferencia óptica aparece en la región de energía donde la absorción óptica de la luz es relativamente pequeña  $< 2,5eV$ . Del análisis del patrón de interferencia, el grosor de la película delgada puede ser estimado. La relación entre las componentes de la función dieléctrica y las constantes ópticas se muestra en las siguientes ecuaciones [26].

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.23)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (2.24)$$

Ajustando los datos experimentales a los parámetros de un modelo apropiado que represente a la muestra, en principio, los siguientes tipos de información se pueden obtener: las constantes ópticas, espesores de las capas de una sola capa o multicapas, la composición, cristalinidad, la superficie y la rugosidad en la interfaz, la anisotropía de la muestra, energía de banda prohibida y transiciones electrónicas.

La descripción de las constantes ópticas de materiales heterogéneos, es decir, la capa dieléctrica que contiene las nano inclusiones implica el uso de aproximaciones de medio-efectivo (EMA). EMA se basa en el supuesto de que, en términos de constantes ópticas, un material heterogéneo puede ser sustituido por un medio homogéneo virtual efectivo, cuyas constantes ópticas se construyen a partir de las conocidas de los materiales constituyentes.

Las constantes ópticas del medio efectivo se derivan de la siguiente manera: las entidades incluidas se suponen pequeñas en comparación con la longitud de onda de la luz, de modo que

para el campo electromagnético los resultados de la electrostática proporcionan una buena aproximación. Debido a que la luz entrante polariza las entidades del compuesto, una función dieléctrica promedio se observa que depende del comportamiento espectral de las constantes ópticas de todas las componentes constituyentes, la fracción de volumen y la geometría. La función dieléctrica promedio tiene que ser obtenida por la suma de todos los campos locales dentro del medio heterogéneo microscópico asumiendo interacción dipolo-dipolo entre las entidades del compuesto.

### 2.3.2. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía de absorción Infrarroja (IR) determina la longitud de onda y la intensidad de la absorción de la luz en el infrarrojo medio (2.5 a 50 micras,  $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) por un medio. La luz infrarroja media es energéticamente apropiada para excitar vibraciones moleculares a niveles de energía más altos.

Una condición para la absorción de luz infrarroja por una vibración molecular que se da a lo largo de la normal de la coordenada  $x$  es que exista un cambio en el momento dipolar  $\mu$ :  $\frac{\delta\mu}{\delta x} \neq 0$ . La longitud de onda de muchas bandas de absorción de IR es característica de determinados tipos de enlaces químicos, es por eso que se puede aplicar a las investigaciones de composición química de una gran cantidad de materiales. La mayoría de las aplicaciones analíticas de espectroscopía IR se basan en la ley Bourger-Lambert-Beer, definida en la ecuación 2.25.

$$\Phi(v) = \Phi_0(v)e^{-\sigma_v N l} \quad (2.25)$$

Esta ecuación establece que a partir de un flujo de luz  $\Phi_0$ , que atraviesa un material de espesor  $l$ , que contiene una molécula con una sección transversal de absorción  $\sigma_v(\text{cm}^2)$  a una densidad  $N$  ( $\text{cm}^{-3}$ ), el cociente  $\tau = \frac{\Phi(v)}{\Phi_0(v)}$  es el factor de transmitancia.

Las interacciones de absorción se reportan en los espectros en función del número de onda,  $\nu = \frac{1}{\lambda}$  (Con  $\lambda$  como la longitud de onda de la luz en cm). El coeficiente de absorción se define como,  $\alpha_\nu = \sigma_\nu N$  en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . La fracción del flujo de luz absorbida por la muestra es proporcional a la cantidad de moléculas que absorben [22].

### 2.3.3. Espectroscopía Raman

La dispersión es un proceso físico en el cual algunas formas de radiación, tales como la luz, sonido, o partículas en movimiento, son forzadas a desviarse de su trayectoria rectilínea por una o más no uniformidades localizadas en el medio a través del cual atraviesa.

El efecto Raman ocurre cuando la luz incide en una molécula e interactúa con la nube de electrones y los enlaces de la molécula. El efecto de Raman espontáneo se forma de la luz dispersada, un fotón excita la molécula de su estado basal a un estado de energía virtual (ver Figura 2.7), cuando la molécula se relaja emite un fotón. La diferencia de energía entre el estado original y el nuevo estado ( $\Delta E = E_2 - E_1$ ) lleva a un cambio en la frecuencia del fotón emitido.

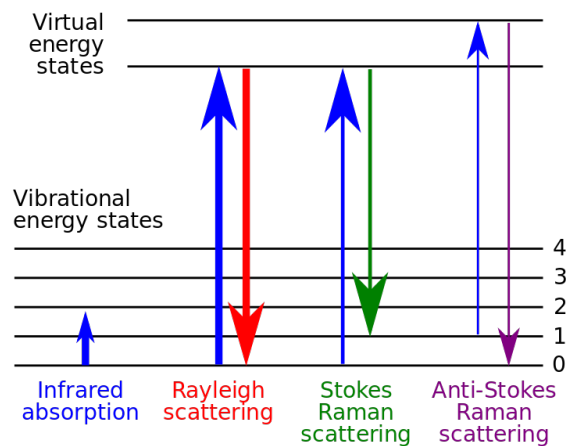


Fig. 2.7: Estado energético de la vibración de una molécula en la interacción con fotones, Raman energy levels by Moxfyre, based on work of User Pavlina20 .

Los átomos de una molécula tienen grados de libertad que les permiten tener movimientos de tipo rotacional y traslacional. El cuanto de energía de una vibración de la red cristalina es conocido como fonón. Si en la dispersión entre un fotón y un fonón, el estado vibracional final de la molécula es más energético que el estado inicial, luego el fotón emitido será cambiado a uno de menor frecuencia para que la energía total del sistema se mantenga balanceada. Este cambio en la frecuencia es designado como el cambio Stokes. Si el estado vibracional final es menos energético que el estado inicial, luego el fotón emitido cambiará a uno de

frecuencia más alta, y éste es designado como un cambio anti-stokes. La dispersión Raman es un ejemplo de dispersión inelástica por la transferencia de energía entre los fotones y las moléculas durante su interacción.

Un cambio en el potencial de polarización molecular, o en la intensidad de deformación de la nube electrónica con respecto a la coordenada vibracional es requerida por una molécula para mostrar el efecto Raman. La magnitud del cambio de la polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman. El patrón de frecuencias desplazadas (*shifted*) es determinado por los estados rotacionales y vibracionales de la muestra. Esta dependencia de la polarizabilidad difiere de la espectroscopía infrarroja donde la interacción entre la molécula y la luz es determinada por el momento dipolar [22].

### *Modelo clásico de la dispersión Raman*

El modelo clásico de la dispersión se puede estudiar con el dipolo eléctrico inducido de primer orden. Siguiendo [23] y si se limita el análisis a la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman vibracional se pueden calcular para una molécula los vectores inducidos de dipolo eléctrico en modo lineal, empleando la siguiente relación:

$$p^{(1)} = \alpha \cdot E \quad (2.26)$$

Donde  $E$  es el vector de campo eléctrico incidente, onda plana, radiación monocromática de frecuencia  $\omega_1$ , y  $\alpha$  es el tensor de polarizabilidad de la molécula. El tensor de polarizabilidad será, en general, una función de las coordenadas nucleares y por tanto de las frecuencias vibracionales moleculares. Se obtendrán los vectores de los dipolos eléctricos inducidos dependientes de la frecuencia  $p^{(1)}$ .

Si se considera el sistema de dispersión para una molécula que es libre para vibrar, pero no para rotar; esto es, la molécula está fija en el espacio en su configuración de equilibrio, pero el núcleo puede vibrar sobre sus posiciones de equilibrio. La variación de la polarizabilidad con las vibraciones de la molécula puede ser expresada expandiendo cada componente  $\alpha_{\rho\sigma}$  del tensor de polarizabilidad  $\alpha$  en Series de Taylor con respecto a las coordenadas normales

de vibración (ver Ecuación 2.27).

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left( \frac{\delta\alpha_{\rho\sigma}}{\delta Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\delta^2\alpha_{\rho\sigma}}{\delta Q_k \delta Q_l} \right)_0 Q_k Q_l \dots \quad (2.27)$$

Cuando se considera solo la primera derivada del tensor  $\alpha$  y solo un modo  $k$  de vibración relativamente a la coordenada normal  $Q_k$ :

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + (\alpha'_{\rho\sigma})_k Q_k \quad (2.28)$$

El término  $(\alpha'_{\rho\sigma})_k$  son componentes de un nuevo tensor  $\alpha'_k$  al cual se le da el nombre de tensor de polarizabilidad derivado, todas sus componentes son derivadas de la polarizabilidad con respecto a la coordenada normal  $Q_k$ . Las propiedades de las componentes del tensor de polarizabilidad derivado difieren en algunos aspectos de  $(\alpha_{\rho\sigma})_0$ , las componentes del tensor de polarizabilidad en equilibrio  $\alpha_0$ . La ecuación se puede rescribir como:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k \quad (2.29)$$

Donde  $\alpha_k$  es un tensor con componentes  $(\alpha_{\rho\sigma})_k$  y  $Q_k$ , una cantidad escalar, multiplica a todas las componentes de  $\alpha'_k$ . Asumiendo un movimiento armónico simple, que es armonicidad mecánica, la dependencia del tiempo de  $Q_k$  está dada por:

$$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (2.30)$$

Donde  $Q_{k0}$  es la amplitud de la coordenada normal,  $\omega_k$  es la frecuencia de vibración del modo  $k$  y  $\delta_k$  un factor de fase. Sustituyendo la ecuación anterior se obtiene:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (2.31)$$

Por lo que la polarizabilidad es:

$$p^{(1)} = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_1 t) + \alpha'_k Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) E_0 \cos(\omega_1 t) \quad (2.32)$$

El segundo término puede ser reformulado utilizando la identidad trigonométrica para el producto de dos funciones coseno y se puede escribir la expresión para  $p^{(1)}$  en la forma:

$$p^{(1)} = p^{(1)}(\omega_1) + p^{(1)}(\omega_1 - \omega_k) + p^{(1)}(\omega_1 + \omega_k) \quad (2.33)$$

El primer término de la Ecuación 2.33 representa la dispersión Rayleigh y los otros corresponden a las dispersiones Raman tanto para Stokes como para anti-Stokes. Donde la polarizabilidad de la dispersión Raman está dada por la Ecuación 2.34.

$$p^{(1)}(\omega_1 \pm \omega_k) = \alpha_k^{Ram} E_0 \cos(\omega_1 \pm \omega_k \pm \delta_k)t \quad (2.34)$$

Con

$$\alpha_k^{Ram} = \frac{1}{2} \alpha'_k Q_k \quad (2.35)$$

#### 2.3.4. Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X

La técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés, X-ray photoelectron spectroscopy) se basa en el efecto fotoeléctrico. El material es irradiado con fotones de alta energía (Rayos X), entre las interacciones con los electrones internos del átomo se encuentra la absorción de la energía para liberar el electrón, un analizador de electrones mide su energía cinética y a partir de ello se calcula la energía con la que estaba enlazado al núcleo atómico (energía de enlace) [27].

Los electrones de los átomos tienen energía de enlace diferente y a partir de ésta se puede determinar los elementos químicos que se encuentran en la superficie e incluso la composición química debido al corrimiento energético en el enlace del electrón de acuerdo a los átomos que se encuentran en sus inmediaciones. La técnica se considera superficial, ya que la trayectoria libre media inelástica de los electrones es de unos 10 nanómetros, dicho parámetro indica cual es la distancia promedio que recorre el electrón antes de que ocurra una dispersión de tipo inelástico.

XPS es útil en estudios cualitativos de composición química de la superficie, además se pueden efectuar análisis cuantitativos para determinar la estequiometría en el material. Un estudio de perfil de profundidad es aplicable para conocer la composición de materiales multicapa o análisis de uniformidad; esto se logra mediante la erosión del material empleando

iones de argón. Considerando pues los parámetros relevantes tales como, energía de ionización, sensibilidad del material, probabilidad de emisión del electrón fotoemitido se puede obtener información sobre la composición química en materiales compuestos.

El análisis cuantitativo en XPS se puede efectuar empleando la ecuación:

$$C_x = \frac{I_x}{S_x} / \sum \frac{I_i}{S_i} \quad (2.36)$$

Donde  $I_x \equiv \text{área del pico}$  y  $S_x \equiv \text{sensibilidad relativa}$ .

La intensidad del pico en XPS se puede aproximar mediante la siguiente ecuación:

$$I \approx I_0 \sigma \lambda_{MED}(E) T(E) \rho \quad (2.37)$$

donde,  $I_0$  es la intensidad de los Rayos-X,  $\sigma$  es la sección eficaz de fotoionización,  $\lambda_{MED}$  es la profundidad promedio de escape,  $T(E)$  es la función de transmisión y  $\rho$  es la densidad atómica.

## 2.4. Técnicas de caracterización por microscopías

### 2.4.1. Microscopía de fuerza atómica

Los microscopios son instrumentos que nos permite ver detalles de objetos diminutos que a simple vista no se pueden observar y se han convertido en una herramienta indispensable en la investigación actual principalmente en el diseño, caracterización y síntesis de materiales novedosos. Los primeros microscopios que se emplearon fueron fabricados con lentes que desvían los rayos de luz y con ellos se observaron células, en la actualidad con la invención de nuevos microscopios se han logrado observar átomos.

El tamaño de los objetos más pequeños que podemos ver en un microscopio está dado por su resolución, definida como la distinción o separación menor que puede apreciarse entre dos puntos próximos en el espacio. Mediante el criterio de Abbe-Rayleigh mostrado en la Ecuación 2.38 puede obtenerse la resolución de algunos microscopios de acuerdo a la longitud de onda de la radiación electromagnética del sistema.

$$R \approx \frac{\lambda}{2} \quad (2.38)$$

donde  $R$  es la resolución dada en nanómetros y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación que utiliza el instrumento. En el microscopio óptico que emplea luz visible en el rango de los 400 nm-700nm, la resolución máxima es de 200 nm. Para mejorar la resolución se diseñaron algunos microscopios que emplean luz ultravioleta con longitud de onda entre los 400 y 15 nm, por lo que poseen una resolución máxima de 7.5 nm.

En 1986 a partir del surgimiento de nuevas tecnologías se desarrollaron las microscopías de barrido por sonda en las que se mide la interacción entre la muestra y una sonda. El microscopio de barrido por tunelaje (STM por sus siglas en inglés, scanning tunneling microscope) fue el primero en lograr resolución atómica, no obedece el criterio de Abbe-Rayleigh y se utiliza exclusivamente en muestras conductoras y semiconductoras midiendo la corriente de tunelaje generada entre la muestra y la sonda.

En la Figura 2.8 se esquematiza un microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés, atomic force microscope) que muestra mayor versatilidad debido a que abarca también muestras no conductoras midiendo interacciones mecánicas punta-muestra. Mediante el AFM se pueden estudiar propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y magnéticas y es útil para conocer la topografía y bajo ciertas condiciones los cambios en la composición de una muestra heterogénea.

Para realizar el barrido se requiere de unas unidades piezoeléctricas para lograr los movimientos en la escala nanométrica en los tres ejes. Así se desplaza la ménsula sobre la muestra. Un sistema óptico, láser y fotodetector, se emplea para medir las deflexiones de la ménsula debida a las fuerzas de interacción que la punta tiene con la muestra. Idealmente la punta debe ser un átomo para que la medición de la interacción tenga mayor resolución. Con esta microscopía se ha logrado resolución atómica.

#### 2.4.2. Microscopía electrónica de barrido

En el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, scanning electron microscope) se hace barrer un haz de electrones (haz primario) sobre la muestra. Al

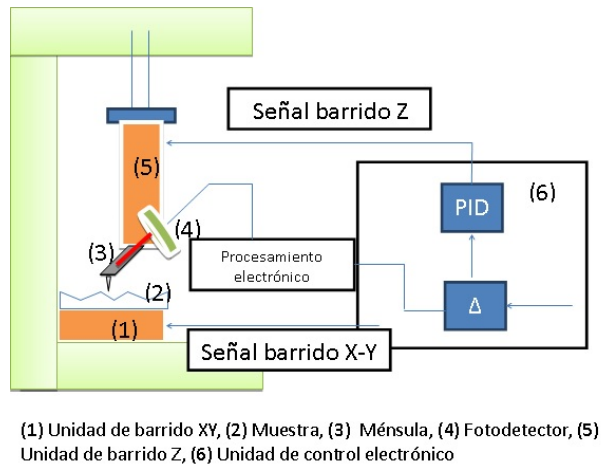


Fig. 2.8: Componentes de un microscopio de barrido por sonda

interactuar con la muestra se generan electrones secundarios y retrodispersados. Los retrodispersados son aquellos que solo cambiaron su momentum, rebotando de la muestra como si fueran bolas de billar que chocan, mientras que los secundarios se generan por que los electrones del haz primario tienen energía para ionizar los átomos de la muestra, liberando electrones y como consecuencia se dan emisiones de fotones y electrones Auger. A través de la intensidad del haz de electrones secundarios se puede generar una imagen de las mediciones de corriente asociándole un color en la escala del blanco al negro de acuerdo a la intensidad.

### 2.4.3. Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, transmission electron microscopy) es una técnica donde un haz de electrones acelerados se transmite a través de la muestra ultradelgada. La imagen se forma con los electrones transmitidos que interactuaron con la muestra. La imagen es magnificada y enfocada en una pantalla fluorescente, una película fotográfica o un sensor.

En la Figura 2.9 se muestra un diagrama de los componentes de un microscopio electrónico, éste cuenta fuente emisor de electrones, que puede ser un filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano ( $LaB_6$ ). Se debe contar con un sistema de vacío y una serie de lentes

electromagnéticas para controlar el haz.

La resolución del instrumento es atómica, de acuerdo al criterio de Abbe, la longitud de onda asociada a los electrones acelerados da como resultado una resolución de hasta aproximadamente 0.05 nm.

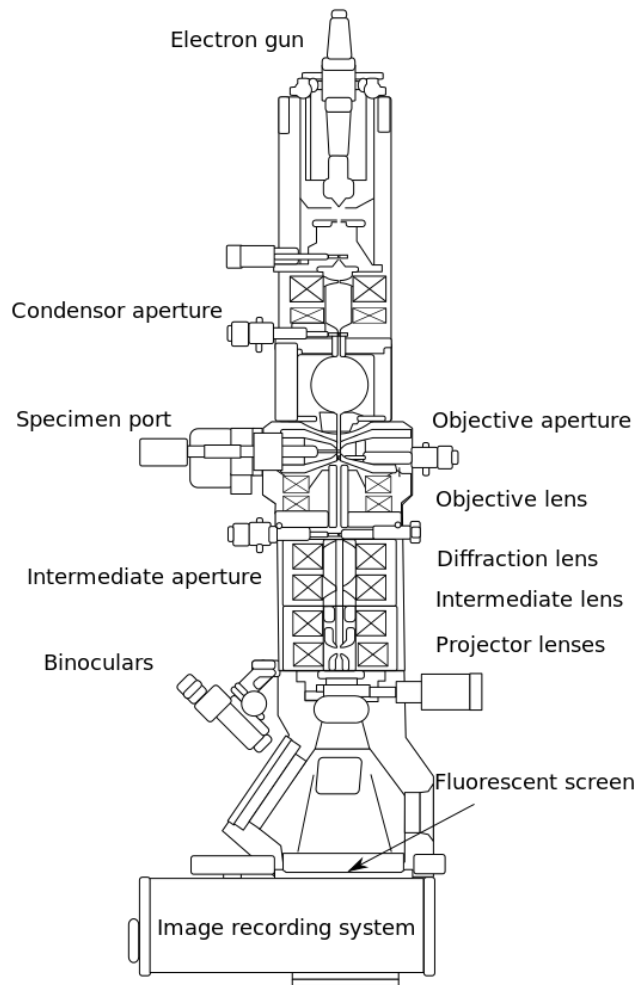


Fig. 2.9: Diagrama de los componentes de un microscopio electrónico de transmisión, [28].

#### 2.4.4. Espectroscopía por dispersión de energía de Rayos X

En la técnica de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés, energy-dispersive X-ray spectroscopy) la muestra es estimulada por un haz de electrones primario

que está acelerado por una diferencia de potencial que va típicamente de 1 KeV a 30 KeV. Las interacciones del haz de electrones con los átomos del material producen algunas radiaciones tales como rayos X y electrones, que son los mismos electrones que se usan en SEM para formar la imagen como es el caso de los electrones secundarios y retrodispersados [29]. Cuando un electrón se libera del átomo, este puede relajarse mediante emisión de rayos X o electrones Auger y a través de un espectrómetro por dispersión de energía se estudian los rayos X, para hacer análisis químico, ya que cada elemento químico tiene emisiones características de acuerdo a los niveles energéticos disponibles.

#### 2.4.5. Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica consiste en aplicar potencial eléctrico a las estructuras para identificar mecanismos de conducción y atrape de carga. Los parámetros que se estudian son capacitancia, conductancia, corriente, potenciales en la estructura y para ello las variables manipuladas en la caracterización son: intensidad del potencial eléctrico y la variación espacial y temporal de dicho potencial.

De acuerdo a [30] a través de la caracterización eléctrica de un capacitor MOS se pueden obtener las siguientes propiedades:

- Doblamiento de la banda de superficie en la interfaz  $cSi - SiO_2$  y ancho de la región de agotamiento en el silicio como función del voltaje de polarización en la compuerta.
- Perfil de dopaje en el silicio
- Densidad de trampas en la interfaz como función de la energía en la brecha prohibida.
- Sección transversal de una trampa en la interfaz para electrones y huecos.
- Tiempo de vida en el bulto del silicio.
- Velocidad de recombinación en la superficie
- Grosor del óxido
- Campo de ruptura del óxido
- Constantes dieléctricas del óxido y del silicio.

## 3. MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1. *Comprobación de hipótesis*

Una vez realizadas las caracterizaciones de las muestras por las técnicas no destructivas o que no necesitan de una preparación adicional y el tiempo requerido para su caracterización es relativamente corto (IR, Raman, elipsometría, C-V) y aquellas que son directas pero también destructivas y/o requieren de una preparación de la muestra laboriosa y/o artesanal (TEM, XPS) se hará un análisis de la confiabilidad de los datos de cada técnica y de que tanto se puede prescindir de una de ellas sacrificando lo menos posible la exactitud y precisión de los parámetros estudiados.

### 3.2. *Técnicas de fabricación y materiales*

Las técnicas empleadas en la síntesis de la estructura MOS con nanocristales en el óxido como la que se observa en la Figura 3.1 son las siguientes:

- Oxidación térmica del silicio.

Algunas de las estructuras tienen una capa de óxido térmico, para la retención de carga de la estructura, es por tanto un óxido de barrera.

- Evaporación térmica del monóxido de silicio ( $SiO$ ) para obtener óxido fuera de estequiometría.

Las películas de  $SiO_x$  con una composición inicial de  $x=1.15$  se prepararon con evaporación de  $SiO$  en polvo sobre un crisol de tántalo en cámara de vacío a una presión de  $1 \times 10^{-3} Pa$  en un sustrato tipo n o p. Los grosores y la tasa de deposición fueron monitoreados por una microbalanza de cuarzo.

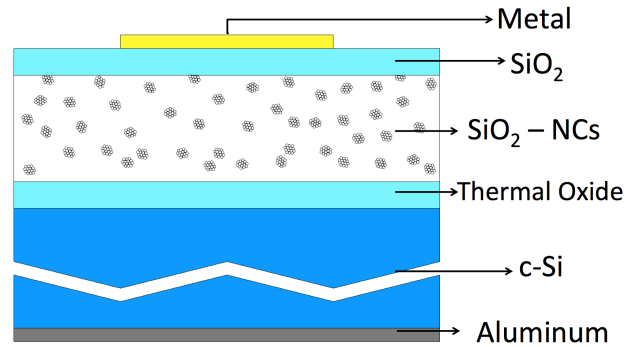


Fig. 3.1: Estructuras que se fabricaran bajo diferentes condiciones

- Recocido térmico.

Para la formación de las nanopartículas se someterá la estructura a un recocido bajo las siguientes condiciones:

-Temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$  en ambiente de argón (muestra de control).

-Temperatura de  $700^{\circ}\text{C}$  en ambiente de nitrógeno por un tiempo de 60 min. para formación de nanopartículas de silicio amorfas.

-Temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$  en ambiente de nitrógeno por un tiempo de 60 min. para formación de nanopartículas de silicio cristalinas.

-Temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$  por un tiempo neto de 60 min en doble etapa, de los cuales 10 min son en  $\text{N}_2 + \text{O}_2$  y 50 min en  $\text{N}_2$  para oxidar el Si en exceso en la región superficial y formar una capa superior de  $\text{SiO}_2$  libre de nanocristales y una capa con nanocristales en la región inferior.

- Evaporación de metales.

Para el estudio de las propiedades eléctricas de las estructuras fabricadas se requiere metalizarlas; esto se logró mediante evaporación térmica de aluminio en una cámara evaporadora en vacío con filamento de tungsteno; donde la distancia entre la fuente y el sustrato fue de 5 cm. Para estudiar el efecto de la luz en las estructuras se depositaron películas delgadas de aluminio de aproximadamente 15 nm, monitoreando el crecimiento mediante microbalanza de cuarzo.

### 3.3. Síntesis de los materiales nanoestructurados

Tres tipos de estructuras metal-óxido-silicio fueron preparadas con una, dos y tres regiones como dieléctrico de compuerta que contienen nanopartículas de silicio.

Las estructuras se fabricaron sobre una oblea de silicio tipo n con orientación(100) con una resistividad de 4-6  $\Omega cm$ . Previo a la formación del óxido de compuerta los sustratos se limpiaron químicamente mediante el proceso estándar en microelectrónica, que consiste en una limpieza con solución de una mezcla de  $H_2SO_4$  y  $H_2O_2$  seguido de un devastado del óxido en 10 % HF y enjuagado en agua desionizada . En el primer grupo de muestras (c-Si/ SiNPs- $SiO_x$ ) el dieléctrico se formó por un depósito de una capa de  $SiO_x$  (x=1.15) de aproximadamente 80 nm, la cual se sometió a un recocido en ambiente de nitrógeno a  $700^\circ C/1000^\circ C$  por 60 minutos con la finalidad de crecer las nanopartículas amorfas/cristalinas.

La capa de subóxido en todos los grupos de muestras de las estructuras fueron fabricadas mediante evaporación de  $SiO$  en vacío, [31, 32]. Ambos, el segundo y el tercer grupo de estructuras tienen una capa de  $SiO_2$  térmico con un grosor de aproximadamente 25 nanómetros el cual se creció a una temperatura de  $1000^\circ C$  por 5 minutos en ambiente de oxígeno seco seguido de un recocido de 30 minutos en nitrógeno a la misma temperatura. Después una capa de  $SiO_x$  fue depositada sobre el óxido térmico.

El segundo grupo de muestras (c-Si/  $SiO_2$  térmico/SiNPs-  $SiO_x$ ) fue además recocido por 60 minutos en ambiente de nitrógeno a  $700^\circ C/1000^\circ C$ , mientras el tercer grupo de muestras (c-Si/  $SiO_2$  térmico/SiNPs-  $SiO_x/ SiO_2$ ) fue fabricado aplicando un proceso de doble recocido a  $1000^\circ C$ , en el cual se somete a la muestra a un recocido de 10 min en ambiente oxidante (90 %  $N_2$ + 10 %  $O_2$ ) seguido de un recocido de 50 minutos en nitrógeno. El tiempo total de recocido para que se dé el crecimiento de nanopartículas en todos los procesos de recocido se mantuvo en 60 minutos y por lo tanto puede esperarse que su tamaño sea igual en todas las muestras recocidas a la misma temperatura.

Datos obtenidos previos prueban que un recocido de 60 minutos del  $SiO_{1,15}$  en nitrógeno causa segregación de fases y formación de nanopartículas de silicio amorfo en una matriz de  $SiO_x$  (x=1.8-1.9) cuando un recocido de  $700^\circ C$  es aplicado. O bien, la formación de nano-

cristales de silicio en una matriz de  $SiO_2$  con un diámetro alrededor de 5-6 nm mediante un recocido de  $1000^\circ C$  es lograda. Se fabricaron muestras de control con un recocido de 30 minutos a  $250^\circ C$  en ambiente de argón el cual se aplicó para asegurar a buena estabilidad de la capa de subóxido a temperatura ambiente; no hay formación de nanopartículas en este recocido. Para efectuar la caracterización eléctrica, después de la etapa de recocido se depositaron electrodos semitransparentes de aluminio (compuertas de control) con un área de  $125 \times 125 \mu m^2$  empleando una máscara.

### 3.4. Metodología para la caracterización de los materiales

Después de la síntesis de los materiales se deben de caracterizar para conocer su estructura y propiedades. Para definir la composición química se emplearán las técnicas de espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS), espectroscopía infrarroja (IR), dispersión de energía de rayos X (EDS) y espectroscopía Raman. Los materiales que se estudian son silicio, óxido de silicio estequiométrico y no estequiométrico. En el caso de espectroscopía infrarroja se tienen reportadas en la literatura las longitudes de onda en las que existe absorción debida los enlaces Si-Si y Si-O para vibraciones traslacionales y rotacionales. Los valores reportados son bien conocidos y de esta manera se puede corroborar que los procesos de fabricación lograron las estructuras deseadas [33]. Los espectros infrarrojos presentan una base, que se puede corregir con la finalidad de que los picos de absorción queden mejor definidos. Existen algunas recomendaciones para hacer la remoción de dicha base.

Los espectros Raman también son empleados para conocer la composición química de los materiales. Las dispersiones inelásticas que existen entre los fotones y los fonones son características de los materiales, en la literatura se tienen reportados los valores de Raman shift que corresponden al silicio. La estación con la que se cuenta para realizar las mediciones es la 400F de Perkin Elmer con una longitud de onda de emisión de 785 nm y una potencia máxima de 250 mW.

La técnica por espectroscopía elipsométrica es la herramienta a través de la cual se podrán obtener los grosores de las capas depositadas, así como sus constantes ópticas. Otros parámetros

que se pueden obtener a través de esta técnica son la rugosidad, cristalinidad y anisotropía. Para diagnosticar la utilidad de la técnica se aplicaran dos procedimientos, primero se obtendrán los grosores de las capas delgadas en acuerdo con los parámetros bajo los cuales se creció monitoreados con la microbalanza de cuarzo para comparar con TEM y así evaluar la confiabilidad de la técnica en la determinación de los grosores de las estructuras estudiadas cuando no se tienen los datos por otras técnicas.

En el segundo procedimiento, para determinar las constantes ópticas del óxido se partirá de los grosores obtenidos por TEM, dejando fijos dichos valores en el algoritmo de ajuste. La calidad de la interfaz entre los materiales es muy relevante en el análisis de las mediciones eléctricas, ya que dicha región puede atrapar carga si existe una alta densidad de enlaces no satisfechos. Mediante elipsometría se puede analizar la calidad de la interfaz entre los materiales.

Como algunas de las aplicaciones que se buscan en los dispositivos requieren de la penetración de radiación electromagnética a la estructura es importante que las capas metálicas empleadas como electrodos sean muy delgadas de aproximadamente 10 nanómetros. A través del elipsómetro modelo M 2000 U J.A. Wollam se medirá la transmisión de la luz en capas metálicas delgadas y los parámetros  $\Psi$  y  $\Delta$ .

Al metalizar la estructura, la rugosidad de la superficie juega un papel importante en la calidad de a interfaz dieléctrico-metal. Por lo que la microscopía de fuerza atómica se empleará para conocer la topografía de la superficie en las estructuras antes y después de la metalización.

Otra de las técnicas para determinar composición y ambiente químico es la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, XPS, a través de los valores de energía de enlace para el silicio del nivel 2p puede identificarse la composición en la superficie (10 nm). Esta técnica es de vital importancia para demostrar que el proceso de doble recocido, genera una nueva capa de óxido libre de nanopartículas en la superficie, que se requiere como material barrera en la interfaz con el metal. Un perfil de profundidad con la técnica puede ser prometedor para conocer a fondo la composición química de toda la estructura fabricada. La firma obtenida mediante espectroscopía Auger y tratamiento estadístico potencialmente puede corroborar

la composición y el estado de oxidación de toda la estructura.

Para corroborar la estructura de los materiales en su sección transversal se utilizará la técnica de TEM, que es directa y muy informativa, a través del contraste Z principalmente podrán observarse los grosores de las películas y mediante alta resolución se determinará la cristalinidad de los materiales. El equipo con el que se efectuaron las mediciones es un JEOL JEM 2100F con un voltaje de aceleración de 200 kV cuenta con EDS localizado que será de gran utilidad para monitorear las concentraciones de silicio y oxígeno a través de la estructura y así inferir en la composición de las diferentes capas. Mediante la caracterización eléctrica se determinarán los mecanismos de conducción predominantes en la estructura, así como el atrape de carga ya sea en la interfaz (análisis de orden de magnitud de enlaces no satisfechos) o por las nanopartículas en la matriz de óxido. También es posible detectar la contribución de portadores fotogenerados en el silicio cristalino a los mecanismos de conducción y atrape de carga, lo anterior se analizará mediante las curvas C-V e I-V, por medio de los analizadores de semiconductores Agilent B1500A y Keithley 4200-SCS.

Grupos de nueve diodos emisores de luz brillante convencionales (LEDs) del mismo color serán usados como fuentes de luz de IR, rojo, verde, azul, UV y luz visible. Además láseres de color rojo, verde y azul con longitudes de onda de 650, 532 y 405 nm serán también usados. La luz se transmitirá desde la fuente usando una fibra óptica con una lente para focalizar el área de iluminación sobre la muestra. El tamaño del spot de luz es de aproximadamente 1 cm, con lo cual se tiene una iluminación sobre un área mucho más grande que la de la compuerta de control.

La potencia óptica entregada a la posición de la muestra fue medida con un sensor de potencia de fotodiodo estándar Thorlabs S120C conectado a un medidor de energía y potencia óptica PM100USB. En la Tabla 1 se reportan las densidades de potencia óptica de las fuentes con las que se irradiarán las muestras.

---

Tabla 1.- Potencia óptica de las fuentes de iluminación.			
Color	$\lambda$ (nm)	Corriente (mA)	Densidad de potencia óptica ( $W/m^2$ )
IR	940	36.2	0.24
Rojo	635	30.1	0.1
Verde	530	21.4	0.24
Azul	470	17.9	0.17
UV	400	18.2	0.18
Luz Visible	-	20.15	0.2

### 3.5. Breve estudio del potencial de las técnicas no destructivas en la industria microelectrónica actual

Una vez que se haya evaluado el potencial de las técnicas en el estudio de los materiales nanoestructurados, se pretende aprovechar dicho potencial en la solución de problemas o en la mejora de procesos de la industria microelectrónica. En la industria de Mexicali se hace el cortado de las obleas y el empaquetamiento. Las industrias modernas desarrollan diariamente un gran número de procesos que se requieren para la terminación de un producto de calidad y bajo costo. Para fabricar un circuito integrado de calidad y funcionalidad, la industria semiconductor debe ser muy cuidadosa en sus procesos, por ejemplo, la contaminación del entorno puede mermar su funcionamiento, así como fenómenos fisicoquímicos no deseados, los cuales deben de ser detectados para corregirlos.

En la industria se manejan agentes químicos, entre ellos solventes, epóxicos, ácidos, entre otros. Entre los materiales requeridos se encuentran los metales, semiconductores y dieléctricos con arreglos geométricos y propiedades variadas.

Las maquinarias, instrumentos, procesos y espacios de trabajo acarrearán problemas intrínsecos que pueden influir en el buen funcionamiento y desempeño de los circuitos integrados. En los procesos de fabricación de la industria microelectrónica es muy importante el estudio de las propiedades físicas, químicas y geométricas de las capas diferentes delgadas que constituyen los circuitos integrados.

Debido a la complejidad de los procesos, la búsqueda de la miniaturización y de la disminución de costos de producción y la mejora en la eficiencia, calidad y rendimiento de los productos de la industria semiconductor, es necesario la apertura de líneas de investigación que den soporte a los cambios en el diseño y uso de materiales que vayan encaminados a lograr los objetivos antes mencionados.

Algunas de las actividades de investigación que se desarrollan alrededor de estos procesos, son la identificación de sustancias químicas en los epóxicos que se usan para adherir el dado al tablero, así como, diagnosticar posibles agentes contaminantes en el tablero que influyan en la correcta adhesión del dado.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Mediciones por espectroscopía infrarroja

Para conocer la composición química de las estructuras se realizó la caracterización por espectroscopía infrarroja. En la Figura 4.1 se observan los principales picos de absorción que corresponden a los enlaces Si-Si y Si-O.

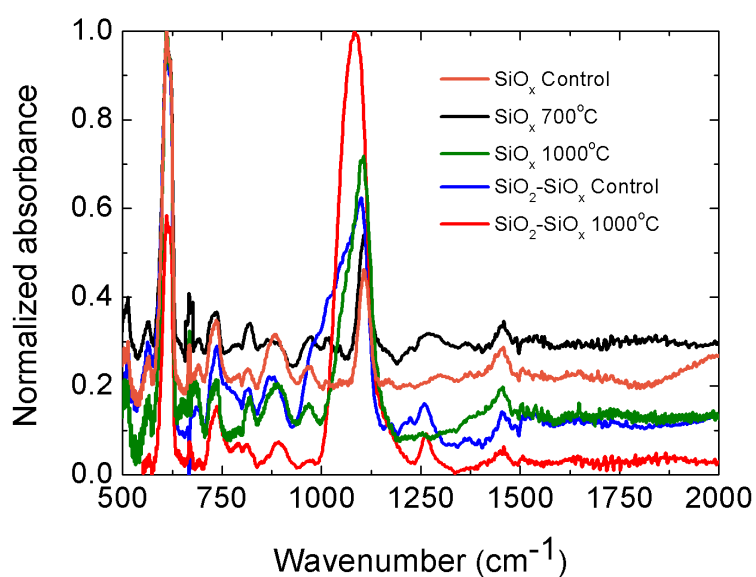


Fig. 4.1: Espectro IR para las estructuras recocidas bajo diferentes temperaturas

En la Figura 4.2 se puede notar que la forma y posición del pico de absorbancia para el enlace Si-Si no depende del tratamiento de recocido de la muestra, debido a que predominan las interacciones con el sustrato. El pico no se define como gaussiano esto posiblemente porque la resolución con la que se efectuaron las mediciones fue de  $4\text{cm}^{-1}$ . La posición del pico es de aproximadamente  $615\text{cm}^{-1}$ .

En la misma figura se observan los picos de absorción asociados a la vibración *stretching* del enlace Si-O. Se aprecia que los picos de las estructuras con óxido térmico son más anchos. Y que el proceso de recocido provoca un corrimiento del pico hacia la longitud de onda azul. Cuando predomina el óxido fuera de estequiometría el pico de absorbancia se encuentra en la posición de  $1107\text{cm}^{-1}$ . En el caso de la estructura con óxido térmico y recocida a  $1000^\circ\text{C}$  el pico se encuentra en  $1083\text{cm}^{-1}$ , que coincide con los reportados en la literatura [10].

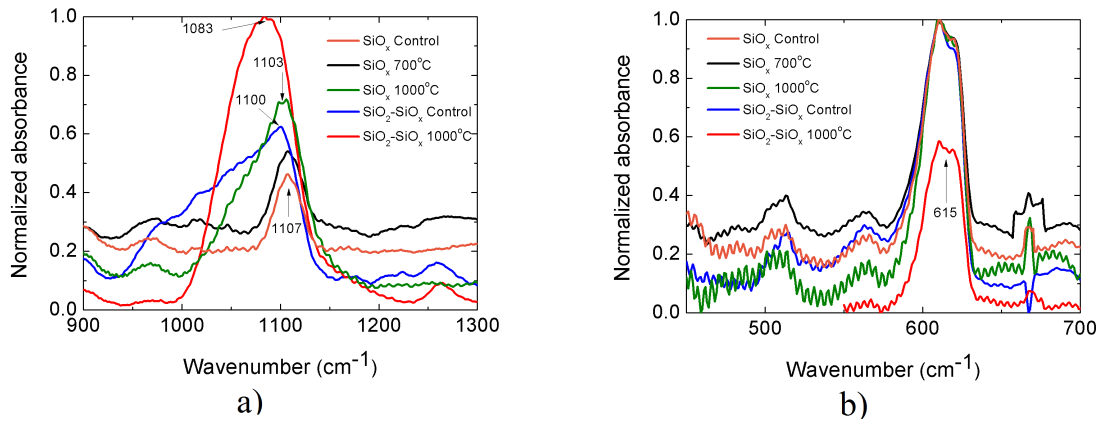


Fig. 4.2: Absorbancia del enlace Si-O (a) y del enlace Si-Si (b)

## 4.2. Mediciones de espectroscopía de electrones fotoemitidos

Las figuras 4.3-4.5 muestran los espectros XPS del nivel (core level)  $2p$  de la muestra de control, la recocida en nitrógeno, y la recocida en dos etapas  $\text{N}_2 + \text{O}_2/\text{N}_2$ . De acuerdo al modelo de enlace aleatorio [34], el  $\text{SiO}_x$  está compuesto de cinco tipos de tetraedros  $\text{SiSi}_{(4-n)}\text{O}_n$  donde  $n=0,1,2,3$  y  $4$ .

El mejor ajuste de los espectros medidos experimentalmente de la muestra de control (Ver Figura 4.3) se obtuvo para cuatro picos gaussianos en  $100.7$ ,  $101.7$ ,  $102.8$  y  $103.8$  eV, los cuales se atribuyen a los tetraedros  $\text{SiSi}_3\text{O}$ ,  $\text{SiSi}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SiSiO}_3$  y  $\text{SiO}_4$ .

El espectro XPS de la película recocida en ambiente de nitrógeno (Figura 4.4) difiere

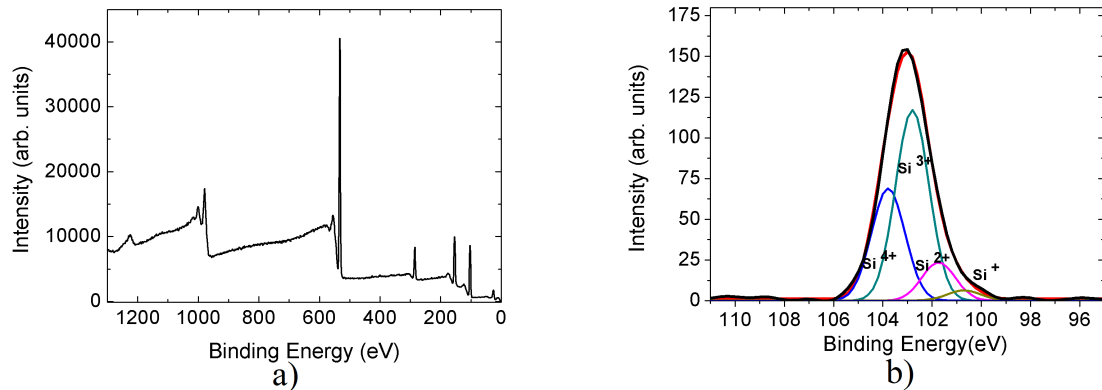


Fig. 4.3: Espectro de baja resolución de la muestra de control (a) y de alta resolución de con deconvolución (b).

significativamente de la muestra de control. El exceso de los átomos de silicio enlazados al oxígeno en compuestos de subóxido se reduce significativamente y por tanto se observan claramente dos picos separados, uno corresponde al  $SiO_2$  estequiométrico y el otro a la fase de silicio puro, el doblete  $Si\ 2p\ 3/2, Si\ 2p\ 1/2$  con energías de enlace de 103,4 y 101,8 eV, son observados. Analizando los resultados de XPS y TEM (presentados en su sección), puede concluirse que el recocido en nitrógeno resulta en la formación de nanocristales de silicio en una matriz de  $SiO_2$  estequiométrico, en congruencia con los resultados previos [35].

En el espectro de la muestra recocida en ambiente de  $N_2 + O_2/N_2$  ( Figura 4.5) se observa un sólo pico en 103.7 eV probando que durante la primera etapa de recocido en ambiente  $N_2 + O_2$ , el exceso de Si en la región superior (10 nm.) fue completamente oxidado.

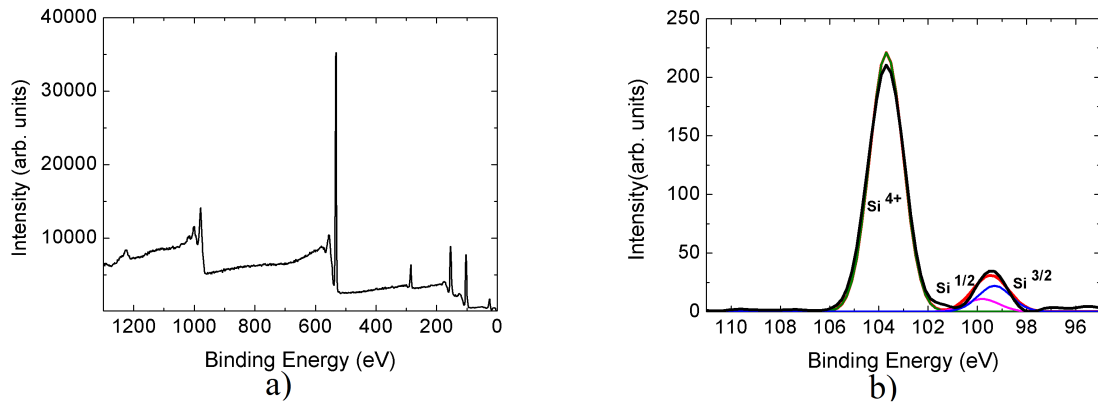


Fig. 4.4: Espectro de baja resolución de la muestra recocida a 1000 °C en ambiente de nitrógeno (a) y de alta resolución con su deconvolución (b).

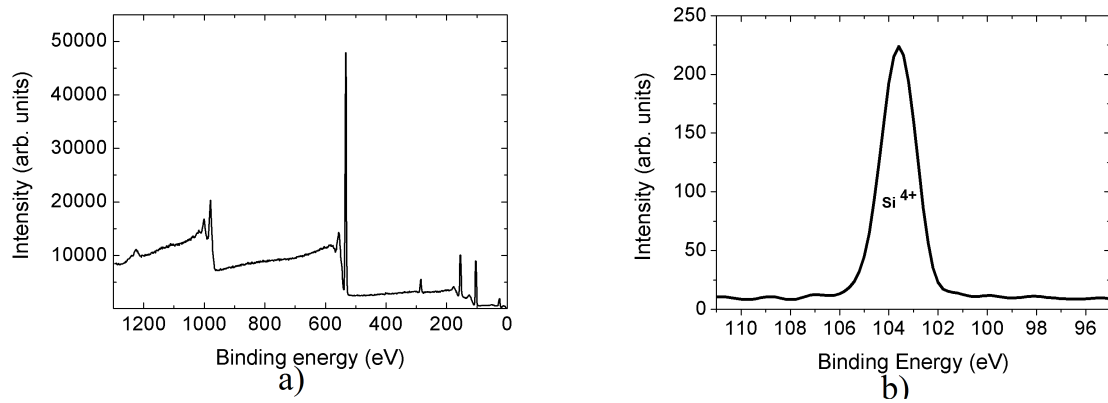


Fig. 4.5: Espectro de baja resolución de la muestra recocida a 1000 °C en ambiente de oxígeno (a) y alta resolución (b) .

Mediante los espectros XPS en un perfil de profundidad se buscó obtener la composición (ambiente químico del oxígeno y silicio) para determinar la homogeneidad del óxido de barrera superior en la estructura MOS y de la distribución espacial de las nanopartículas en la región superior del  $SiO_2$ . El perfil se obtiene erosionando el material con iones de argón. Sin embargo, existe un número considerable de variables que deben de ser optimizadas para obtener un perfil adecuado bajo esta técnica. El más crítico posiblemente es la energía con la que son energizados los iones [36]. La figura 4.6 muestra en el espectro XPS de baja resolución como se remueve la capa de carbono de la superficie y se incorpora el argón a la estructura [37] [38].

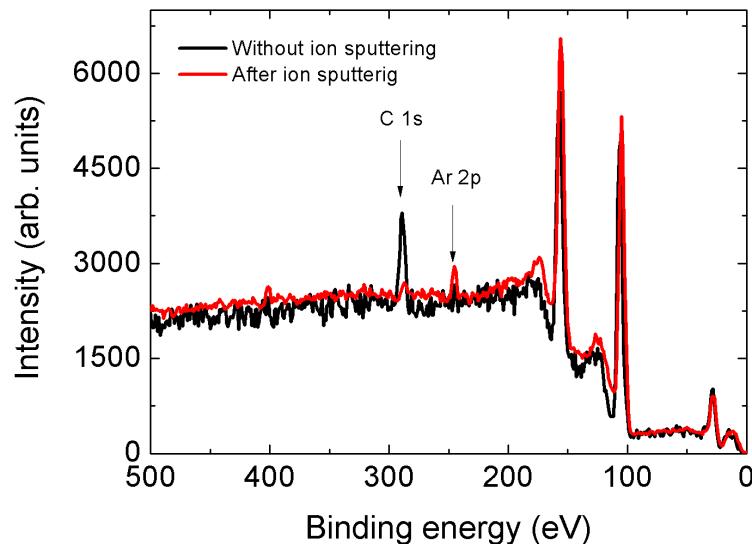


Fig. 4.6: Espectro XPS de baja resolución antes y después de la erosión iónica.

La Figura 4.7 muestra el espectro de la muestra después de los procesos de erosión por periodos de 5 min con una energía de 5000 eV. Se considera que la primera erosión prácticamente devastó toda la capa de óxido y que además modificó considerablemente los estados de oxidación. Mediciones EDS en el microscopio SEM muestran que efectivamente la concentración de oxígeno en la zona erosionada es prácticamente nula.

Mediciones con el AFM revelan que el perfil gaussiano del haz de iones complica la medición

del escalón erosionado.

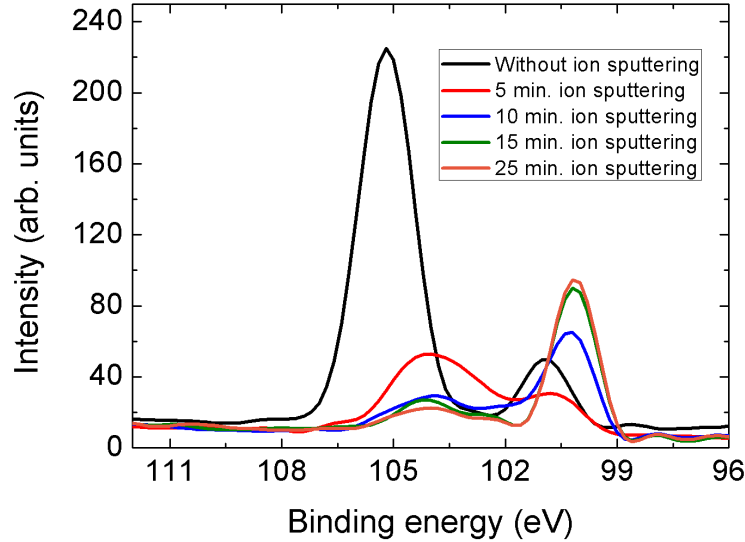


Fig. 4.7: Deconvolución del espectro de la muestra, se erosionó con una energía de 5000eV.

En la Figura 4.8 se reportan los espectros XPS de la muestra recocida previamente en mezcla nitrógeno y oxígeno que se erosionó con iones de una energía de 1000 eV, dichos espectros presentan el efecto de carga manifestado en un corrimiento energético de la energía de enlace. Sin embargo, la variación del espectro es prácticamente nula y no apareció la región que correspondería a la fase de silicio cristalino en la matriz de óxido, la hipótesis propuesta es que no se erosionó lo suficiente la muestra.

Una de las complicaciones que se tuvo para efectuar el perfil de profundidad es el de conocer la velocidad de erosión. Los fabricantes del equipo recomiendan su cálculo para el material deseado mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{z}{t} = \frac{MSj_p}{rN_Ae} \quad (4.1)$$

Donde  $\frac{z}{t}$  corresponde a la tasa de erosión en ( $\text{\AA}/\text{min}$ ),  $M$  es el peso molecular del material,  $r$  es la densidad en  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $e$  corresponde a la carga del electrón,  $S$  es el rendimiento de erosión en átomos/ion y  $j_p$  es la densidad de corriente del

haz primario. Una caracterización, alineamiento adecuado y conocimiento de los parámetros del sistema permitirán encontrar los mecanismos óptimos de erosión, tales como energía y corriente del haz, presión del gas argón, barrido del haz, rendimiento de erosión, así como el ángulo de incidencia y la geometría del sistema. Sin embargo, llegar a este punto conlleva a una serie de pruebas.

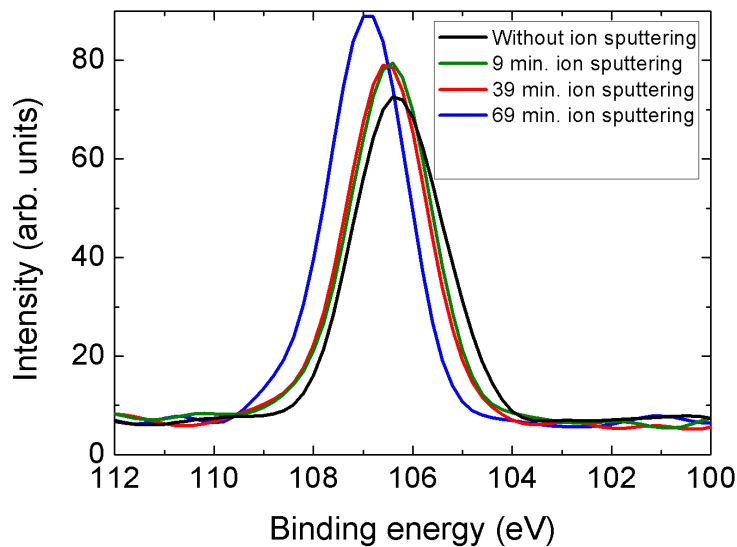


Fig. 4.8: Espectro XPS de la muestra erosionada con una energía de 1000eV.

La Figura 4.9 muestra los espectros obtenidos con resolución angular, el software reporta 30 espectros logrados a partir de un detector de dos dimensiones. Sin embargo, la mayoría de los espectros obtenidos fueron solo ruido y los otros parecen ser el espectro del óxido de silicio [39]. El conocimiento de la geometría del sistema y de los parámetros asociados permitirá obtener con éxito espectros en resolución angular.

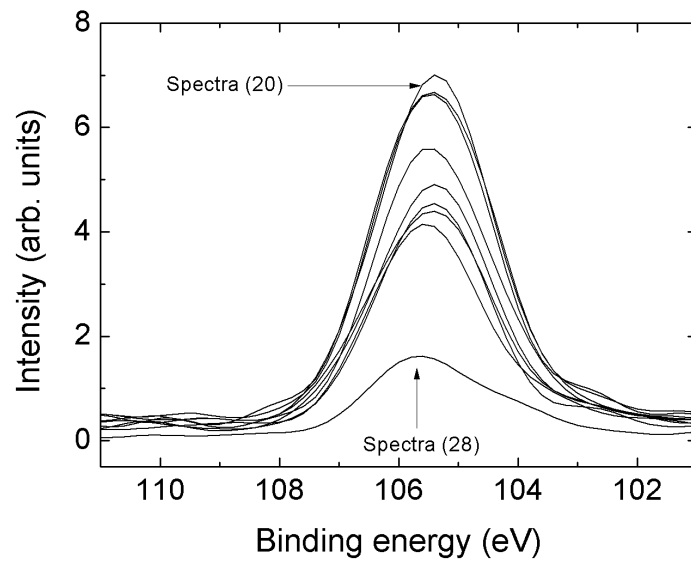


Fig. 4.9: Resolución angular de la muestra con recocido de dos etapas.

*Espectros Auger*

Mediante la firma del espectro Auger se puede identificar el estado de oxidación del silicio en la superficie. La Figura 4.10 muestra el espectro Auger en su forma derivada de la muestra recocida en ambiente de nitrógeno y la recocida en ambiente oxidante. Se puede observar que la firma es diferente por ello es relevante estudiar el potencial de la técnica Auger bajo la hipótesis de que un tratamiento estadístico adecuado puede dar una medida de la estequiometría del óxido.

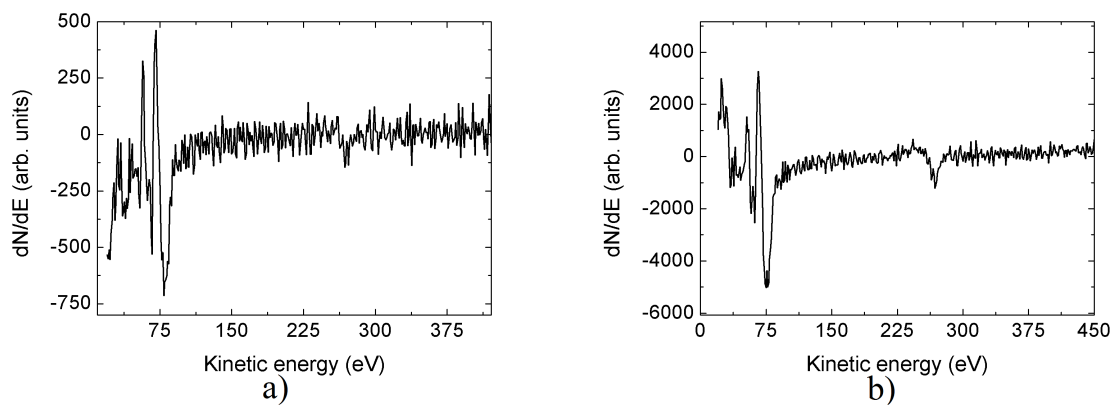


Fig. 4.10: Espectro Auger de la muestra recocida en ambiente de nitrógeno (a) y de la muestra recocida en ambiente de oxígeno (b).

### 4.3. Análisis de imágenes de microscopía de fuerza atómica

Para observar la topografía de la superficie de las estructuras se tomaron microscopías de fuerza atómica en modo de contacto. Como medida de la rugosidad de la estructura se usa el parámetro de valor cuadrático medio (rms, por sus siglas en inglés). Las imágenes tomadas tienen un área de  $1000 \times 1000 \text{ nm}$ . En la Figura 4.11 se observan las muestras que se recocieron a  $250^\circ\text{C}$  en ambiente de argón. La muestra sin óxido térmico presenta un relieve máximo de 2.92 nm y tiene un valor de  $\text{rms}=1.806 \text{ \AA}$  y la estructura con óxido térmico tiene un relieve máximo de 4.215 nm y un valor  $\text{rms}=3.142 \text{ \AA}$ .

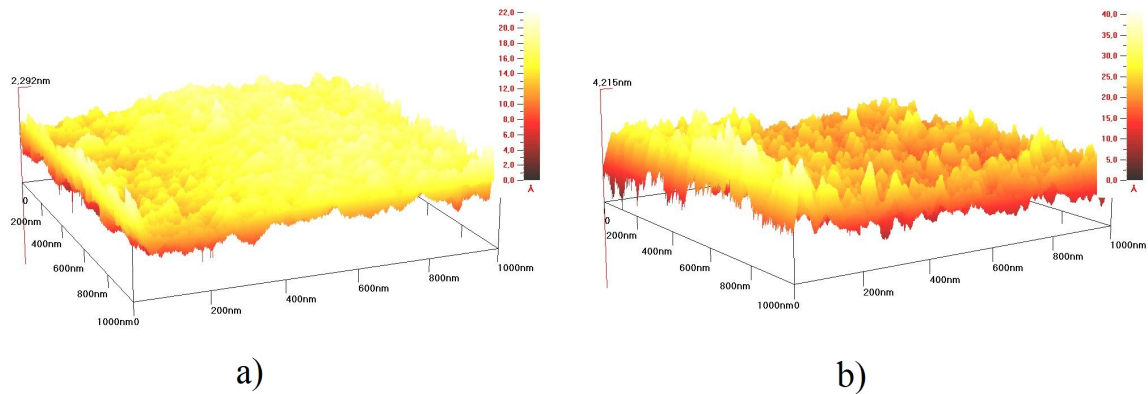


Fig. 4.11: AFM de la muestra de control sin óxido térmico (a) y con óxido térmico (b).

En las microscopías de la Figura 4.12 se puede notar que el recocido en ambiente oxidante  $1000^\circ\text{C}$  favorece una topografía más plana en la superficie de la estructura. La muestra recocida en nitrógeno tiene un relieve máximo de 5.254 nm y un valor  $\text{rms}=5 \text{ \AA}$ . Sin embargo, la estructura que se recoció en ambiente oxidante presenta el relieve máximo de 2.95 nm y un valor  $\text{rms}=3.995 \text{ \AA}$ .

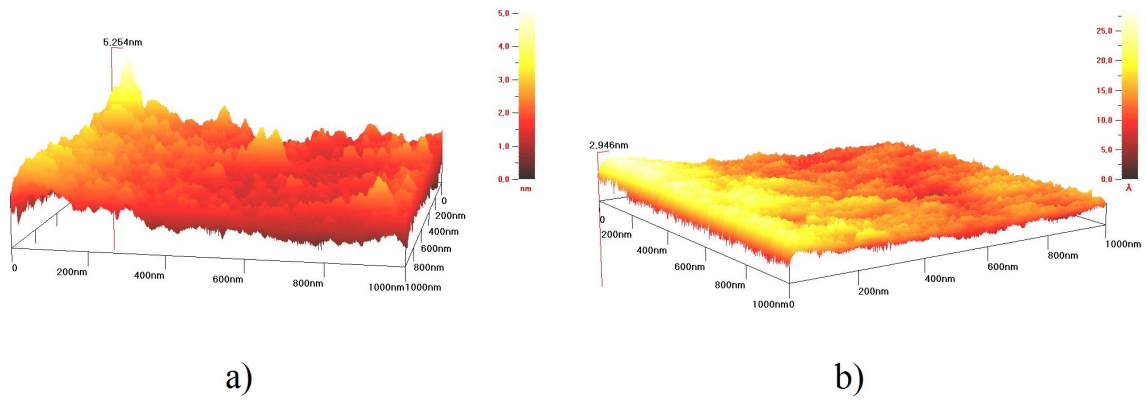


Fig. 4.12: AFM de la muestra sin óxido térmico recocida en nitrógeno (a) y con óxido térmico recocida en ambiente oxidante (b), ambas estructuras se recocieron a  $1000^{\circ}C$  .

La topografía de la muestra sin óxido térmico recocida a  $700^{\circ}\text{C}$  en ambiente de nitrógeno se muestra en la Figura 4.13. La superficie presenta un relieve máximo de 3.114 nm y un valor de  $\text{rms}=3.459 \text{ \AA}$ . Los valores de rms se incrementan con la temperatura, para  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$  y  $1000^{\circ}\text{C}$  se tienen los valores de rms 1.8, 3.459, 5  $\text{ \AA}$  respectivamente.

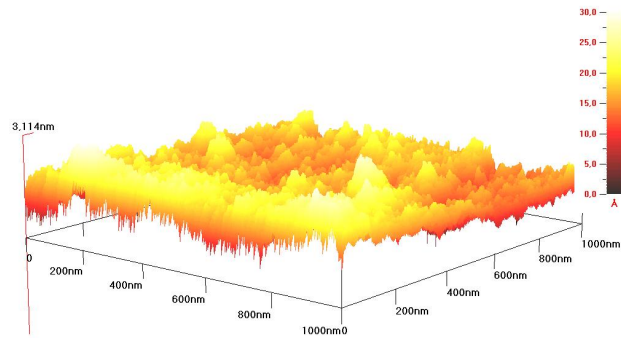


Fig. 4.13: AFM muestra recocida a  $700^{\circ}\text{C}$ .

Para la caracterización eléctrica se requiere metalizar la muestra y para ello mediante una máscara se crea un relieve con geometría cuadrículada. La Figura 4.14 muestra la topografía después de la metalización, se observa que la altura aproximada del escalón es de 15 nm.

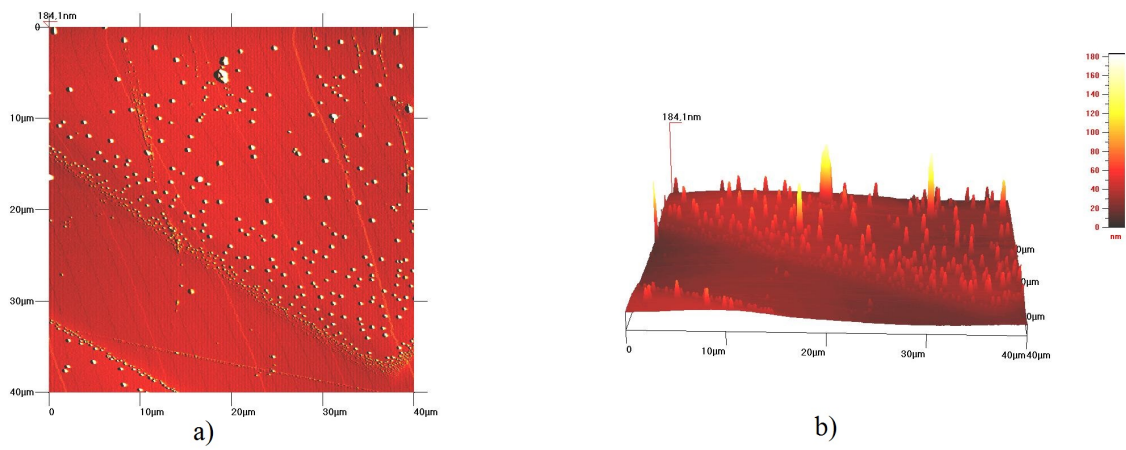


Fig. 4.14: Imágenes AFM de la muestra después de ser metalizada, en dos dimensiones (a) y en tres dimensiones (b).

#### 4.4. Análisis de imágenes de microscopía electrónica de transmisión

La Figura 4.15(a) corresponde a la microscopía TEM de una muestra de control recocida a  $250^{\circ}\text{C}$  en ambiente de argón que presenta por contraste un espesor de 24.8 nm. Dicha muestra se fabricó para monitorear las propiedades del óxido subestequiométrico  $\text{SiO}_{1.15}$ . En la Figura 4.15(b) se reporta la imagen TEM de otra estructura de óxido subestequiométrico que fue recocida a  $1000^{\circ}\text{C}$  en ambiente de nitrógeno y se observa un grosor aproximado de 55.6 nm.

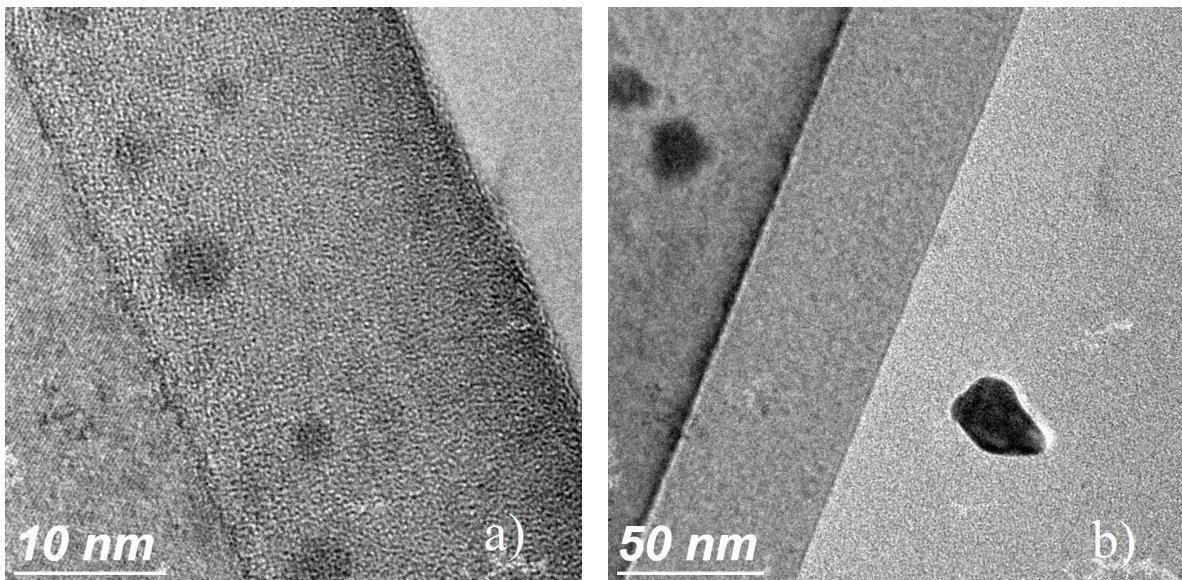


Fig. 4.15: Sección transversal TEM de la muestra de control (a) y de otra estructura recocida a  $1000^{\circ}\text{C}$  (b).

En la Figura 4.16 se reporta una imagen donde se aprecia el estado cristalino y amorfo de las películas y se observan claramente los nanocristales que se formaron por el proceso de recocido a  $1000^{\circ}\text{C}$  con diámetro aproximado de 5 nm y una distribución homogénea en la película.

En la Figura 4.17 se presentan las imágenes TEM de la muestra de control y la de recocido de doble etapa (grupo III), ambas micrografías son de las películas de  $\text{SiO}_x$  depositadas sobre

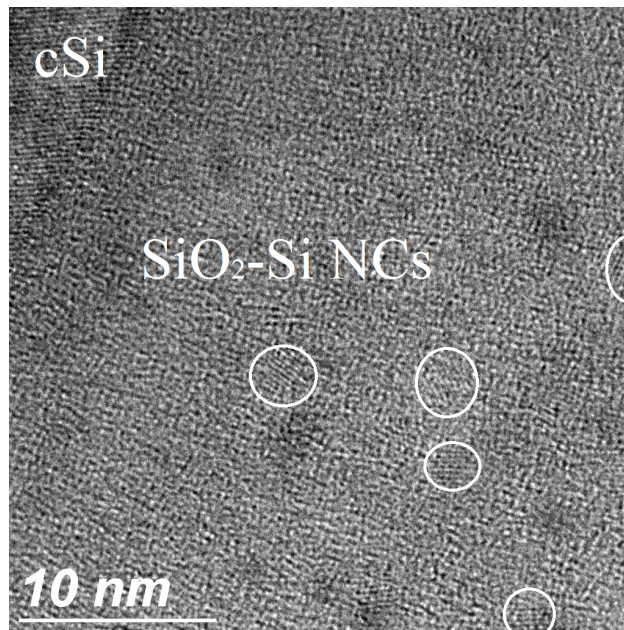


Fig. 4.16: Se muestra la formación de los nanocristales en el recocido a  $1000^{\circ}\text{C}$  en la interfaz  $c\text{Si} - \text{NPs}/\text{SiO}_2$

$\text{SiO}_2$  térmico. En la figura 4.17(a) dos películas amorfas homogéneas pueden distinguirse. La película de  $\text{SiO}_2$  presenta un grosor aproximado de 20 nm mientras la de  $\text{SiO}_x$  de 80 nm. La muestra con dieléctrico por recocido de doble etapa ( Figura 4.17(b)) puede ser dividida en tres regiones: la primera es la del óxido térmico, la segunda contiene nanocristales de silicio que se aprecian como zonas oscuras, y la tercera, en la parte superior, es una película de óxido amorfo homogénea casi libre de nanocristales.

Algunos nanocristales aislados y dispersos se observan en el óxido superior a una profundidad de aproximadamente 35 nm de la superficie, esto porque la oxidación se realizó primero, antes del recocido en nitrógeno y estas películas fabricadas por evaporación térmica presentan vacíos que provocan algunas variaciones en la tasa de oxidación.

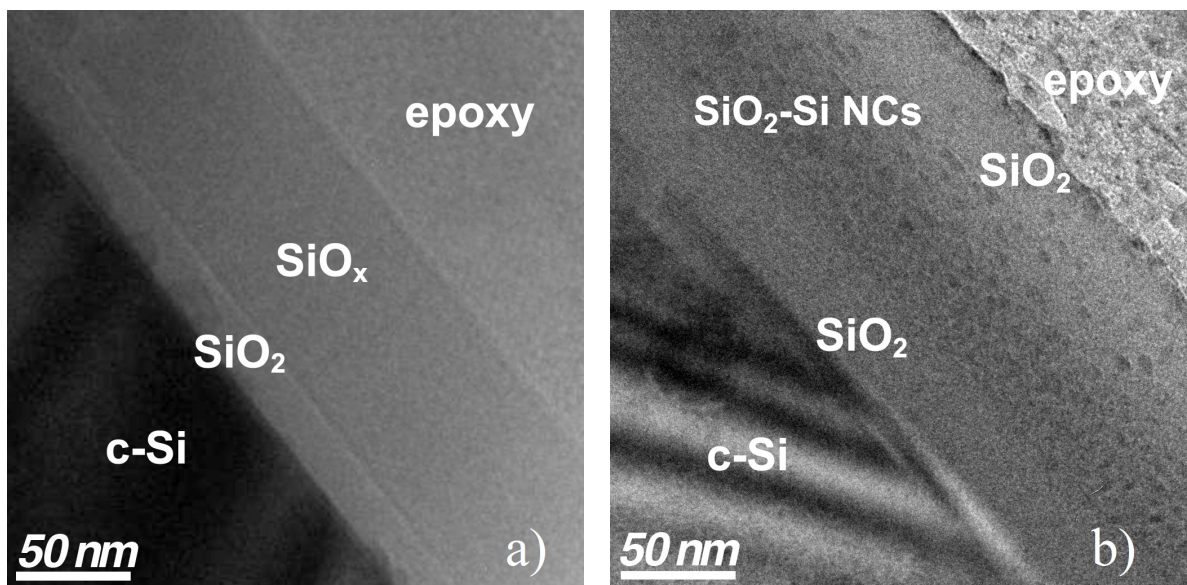


Fig. 4.17: Imágenes TEM de una muestra de control (a) y de otra recocida a  $1000^\circ\text{C}$  de doble etapa (b).

#### 4.5. Mediciones por espectroscopía por dispersión de energía de Rayos X

Se obtuvieron los espectros de EDS localizada en una línea a través de la sección transversal de la estructura y en área para conocer la composición química.

En la Figura 4.18 se observa el análisis EDS en una línea de la muestra de control con una película de óxido térmico. La concentración de oxígeno en el óxido subestequiométrico es casi uniforme, sólo disminuye un poco en la interfaz con el  $SiO_2$ .

La concentración de oxígeno es claramente mayor en el  $SiO_2$  y el análisis químico muestra que la concentración de silicio no es uniforme en la capa de  $SiO_2$ , sino que se incrementa en las cercanías del sustrato.

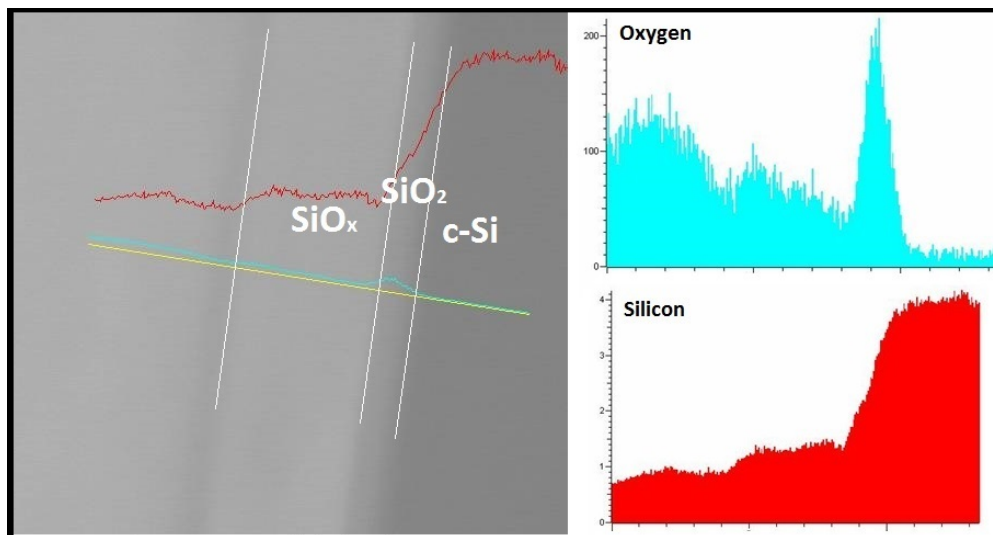


Fig. 4.18: EDS de la muestra de control sobre una línea abarcando toda la estructura.

Se muestran en la Figura 4.19 los espectros puntuales EDS obtenidos. A través de esta herramienta se puede monitorear de manera visual los picos asociados a los elementos químicos en diferentes puntos de la estructura. Se observa, que el pico de silicio es prácticamente nulo en el espectro 1, que corresponde al sustrato de Si, se incrementa en el espectro 2 como en el óxido térmico y disminuye en el espectro 3 que corresponde al óxido enriquecido en silicio.

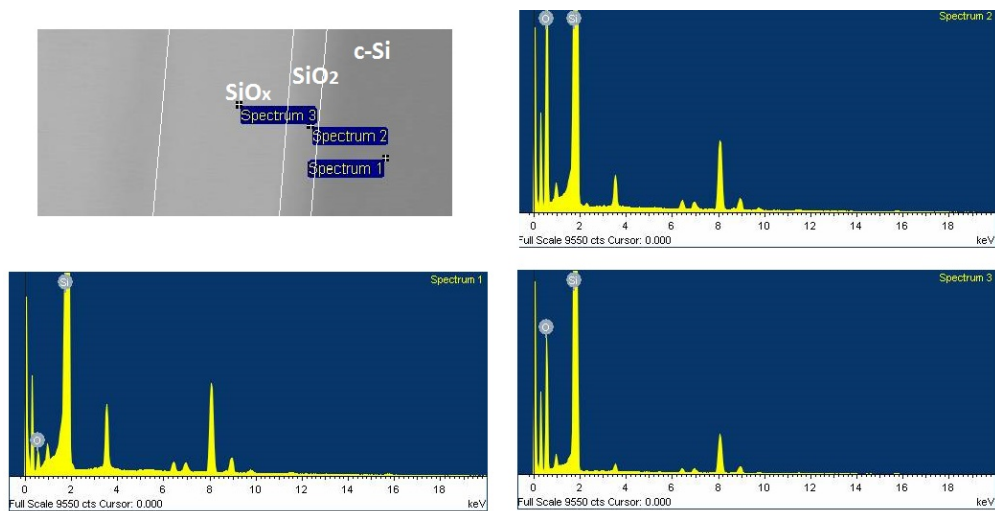


Fig. 4.19: EDS de la muestra de control en tres puntos diferentes de la estructura.

En la Figura 4.20 se observa un análisis EDS en área de la estructura, el mejor contraste se puede apreciar en el oxígeno, la región más clara corresponde a la película de  $SiO_2$ . A través de esta herramienta se puede concluir que las películas que conforman la estructura son uniformes.

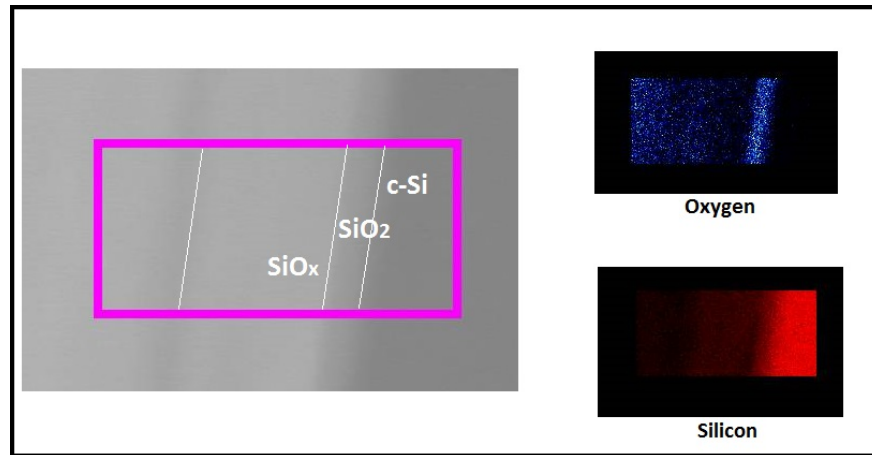


Fig. 4.20: EDS de la muestra de control en un área.

En la Figura 4.21 se observa la microscopía TEM de la estructura después de un recocido de doble etapa, así como un perfil en línea EDS.

En la estructura existen diferentes regiones, la región *a*) corresponde al sustrato de (*cSi*), la región *b*) y *c*) representan al óxido térmico ( $SiO_2$ ), la región *d*) es de la capa ( $NPs/SiO_2$ ) y finalmente la región *e*) se refiere a ( $SiO_2$ ).

La pendiente de la región *b*) se puede explicar por la interfaz con el sustrato de silicio cristalino y el incremento que se observa en la concentración de silicio en la región *d*) es debida a la formación de nanopartículas de Si en la matriz amorfa de  $SiO_2$ . Por último la región *e*) corresponde a un óxido estequiométrico formado a partir de la etapa de doble recocido en ambiente oxidante.

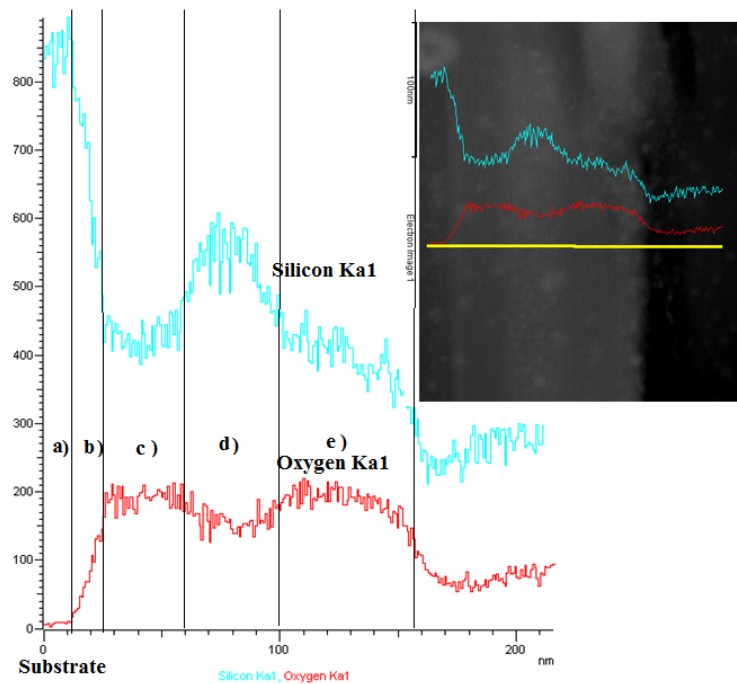


Fig. 4.21: EDS sobre la línea después del recocido de doble etapa, las regiones corresponden a (*cSi*) a), ( $SiO_2$ ) b) y c), ( $NPs/SiO_2$ ) d) y ( $SiO_2$ ) e).

#### 4.6. Mediciones por espectroscopía elipsométrica

La Figura 4.22 muestra el espectro de transmisión de la película delgada de aluminio depositada simultáneamente sobre un sustrato de vidrio y las estructuras MOS fabricadas. El espectro de transmisión del sustrato de vidrio también se muestra. El mejor ajuste del espectro de transmisión del aluminio y de los parámetros de elipsometría  $\psi$  y  $\Delta$  dieron un valor de 10.7 nm para el grosor de la capa de aluminio delgada. La máxima transmisión de la película está en el rango de 355-380 nm y su valor es de aproximadamente 48%. A longitudes de onda más grandes la transmisión decrece linealmente y alcanza un valor constante de aproximadamente 38% en el rango de los 720-1000 nm. A longitudes de onda más cortas que los 300 nm la transmisión (curva 2) muestra una rápida disminución a cero debido a la absorción del sustrato de vidrio (curva 1) [40] [41].

La técnica de microscopía de fuerza atómica revela que la película de aluminio es continua en lugar de una tipo islas.

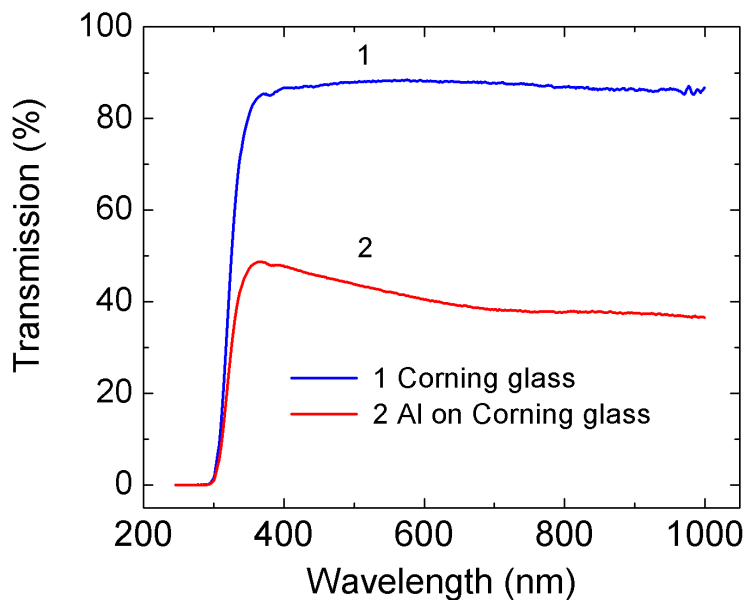


Fig. 4.22: Transmisión de la película metálica medida con el elipsómetro

La elipsometría es una herramienta útil para determinar los grosores de las películas delgadas y las constantes ópticas de los materiales [42]. Se propusieron modelos para ajustar las curvas experimentales medidas de las estructuras estudiadas.

En la Figura 4.23 se puede observar el modelo de elipsometría propuesto para la muestra de control sin óxido térmico.

El software cuenta con un modelo para películas absorbentes conocido como B-Spline que fue el que se ajustó mejor a los datos experimentales y arroja valores congruentes para los grosores de las capas comparados con los que se obtuvieron de TEM.

La película B-Spline especifica las constantes ópticas versus longitud de onda usando una serie de puntos de control, los cuales tienen igual espaciamiento en energía de fotón. El modelo interpola las constantes ópticas entre los puntos de control, lo que resulta en curvas suaves y continuas [43].

```

Layer # 1 = B-Spline Thickness # 1 = 29.55 nm (fit)
Init. values: n = 1.500 k = 0.00 Starting Mat = none
Resolution (eV) = 0.700 6 Pts. (1.241-5.051 eV) Draw Node Graph
Fit Opt. Const. = OFF
Use KK Mode = OFF
Query remote system for Opt. Const. = OFF
Show Advanced Options = OFF
Substrate = SL\_JAW

```

Fig. 4.23: Capas que forman la estructura de la muestra de control.

El modelo de B-Spline genera un grosor de 29.55 nm, un índice de refracción de 1.51 a una longitud de onda de 632.8 nm [44] y un coeficiente de extinción de 0.00244. Las constantes ópticas  $n(\lambda)$  y  $k(\lambda)$  obtenidas del modelo B-Spline se observan en la Figura 4.24. El grosor aproximado de la capa  $SiO_x$  obtenido de TEM es de 24.75 nm, siendo los valores obtenidos a partir de elipsometría congruentes.

El error cuadrático medio (MSE, por sus siglas en inglés) para el modelo planteado es de 0.798, los valores menores a 10 son aceptables [45], por lo que el modelo se ajusta adecuadamente a los datos experimentales.

Si se considera una capa gradual el porcentaje de inhomogeneidad es de 0.04% indicando así que la película es uniforme.

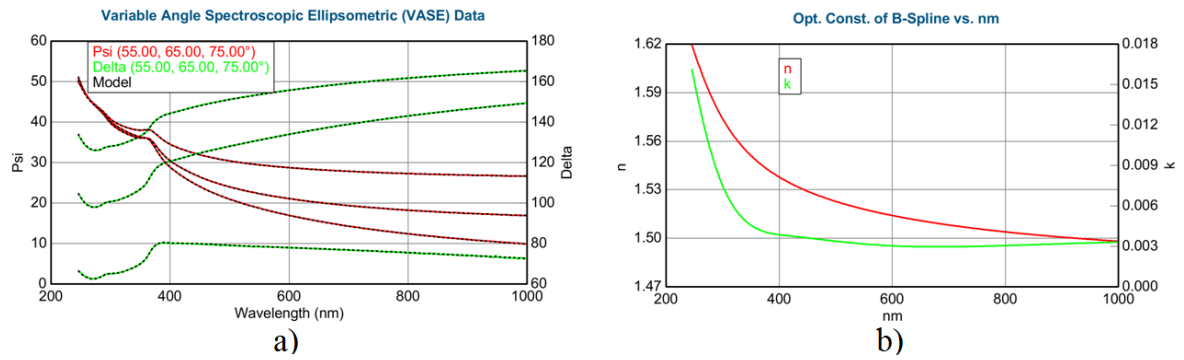


Fig. 4.24: Parámetros  $\psi$  y  $\Delta$  de la muestra de control y las curvas de ajuste con el modelo B-Spline (a) y las constantes ópticas de la capa de  $SiO_x$  (b) .

Después de que la muestra se somete a un recocido en ambiente de nitrógeno a  $700^{\circ}\text{C}$  se da la segregación de fases y se forman nanopartículas amorfas. El modelo que logró el mejor ajuste fue empleando B-Spline, la similitud de las constantes ópticas de las nanopartículas y del óxido no es favorable para ajustes mediante EMA.

La Figura 4.25 corresponde al modelo de la estructura para realizar el ajuste, el grosor con la que se ajustó el modelo fue de 35.91 nm.

Layer # 1 = <b>B-Spline</b> Thickness # 1 = <b>35.91 nm</b> (fit) Init. values: n = <b>1.500</b> k = <b>0.00</b> Starting Mat = <b>none</b> Resolution (eV) = <b>0.400</b> 10 Pts. (1.241-5.051 eV) <b>Draw Node Graph</b> Fit Opt. Const. = <b>OFF</b> Use KK Mode = <b>OFF</b> Query remote system for Opt. Const. = <b>OFF</b> Show Advanced Options = <b>OFF</b> Substrate = <b>SL_JAW</b>
---

Fig. 4.25: Capas que forman la estructura de la muestra recocida a  $700^{\circ}\text{C}$ .

En la Figura 4.26 se reportan los valores  $\psi$  y  $\Delta$  medidos, así como las curvas de ajuste. Si se activa la función de capa gradual el porcentaje de inhomogeneidad es de 0.91 % indicando que al estructura se conserva uniforme después del proceso de recocido. En la misma figura se reportan las constantes ópticas, para una longitud de onda de 632.8 nm se tiene un índice de refracción de 1.73 y un coeficiente de extinción de 0.000011.

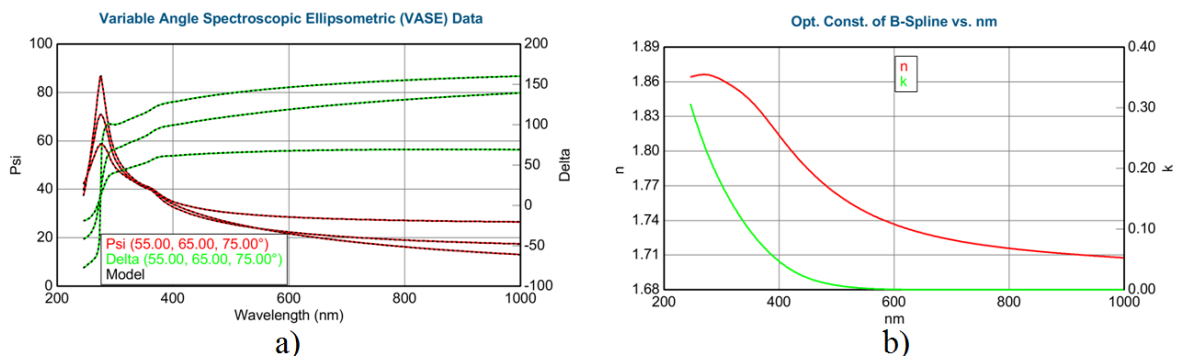


Fig. 4.26: Parámetros  $\psi$  y  $\Delta$  de la muestra y las curvas de ajuste con el modelo propuesto (a) y las constantes ópticas de la capa después del recocido a  $700^{\circ}\text{C}$  (b).

En la Figura 4.27 se reporta el grosor obtenido de la capa de ( $SiO_{1,15}$ ) después de un recocido a  $1000^{\circ}C$  en ambiente de nitrógeno, con un valor de 55.79 nm empleando película para medio absorbente. El espesor es congruente con el determinado mediante TEM (55.6 nm) y el valor de MSE fue de 2.357.

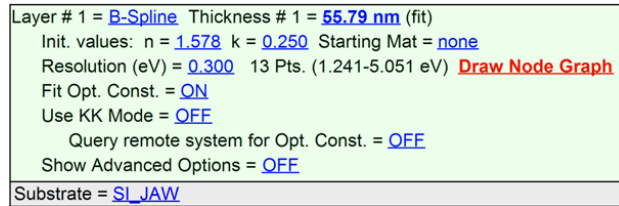


Fig. 4.27: Capas que forman la estructura de la muestra recocida a  $1000^{\circ}C$ .

En la Figura 4.28 se reportan los parámetros  $\psi$  y  $\Delta$  y las constantes ópticas. Para una longitud de onda de 632.8 nm se tiene un índice de refracción de 1.93 y un coeficiente de extinción de 0.0363.

Puede notarse que el proceso de recocido dio como resultado un incremento en ambas constantes ópticas, en el caso del índice de refracción presenta un máximo a 4.2 eV aproximadamente.

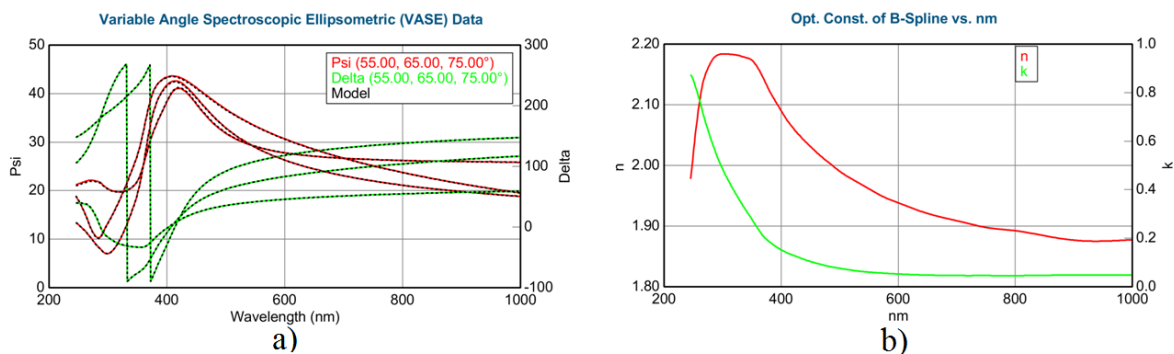


Fig. 4.28: Parámetros  $\psi$  y  $\Delta$  de la muestra y las curvas de ajuste con el modelo propuesto (a) y constantes ópticas de la capa después del recocido a  $1000^{\circ}C$  (b).

En la Figura 4.29 se reportan los grosores obtenidos de la muestra de doble capa, la de óxido térmico y la de óxido subestequiométrico sin recocido a alta temperatura. El grosor de la capa  $SiO_2$  da un valor total de 18.34 nm incluyendo la capa de transición entre el semiconductor y el óxido. Mediante TEM se determinó un valor de 21 nm. Para la capa  $SiO_{1,15}$  se obtuvo un valor de 72.29 nm muy próximo al grosor determinado por TEM (78.9 nm), esta capa se propuso en la estructura empleando B-Spline, donde el valor de MSE fue de 1.92, por lo que el ajuste realizado es confiable.

Layer # 3 = <b>B-Spline</b> Thickness # 3 = <b>72.29 nm</b> (fit)
Init. values: n = 1.500 k = 0.00 Starting Mat = none
Resolution (eV) = 0.300 13 Pts. (1.241-5.051 eV) <b>Draw Node Graph</b>
Fit Opt. Const. = ON
Use KK Mode = OFF
Query remote system for Opt. Const. = OFF
Show Advanced Options = OFF
Layer # 2 = <b>SiO2_JAW</b> Thickness # 2 = <b>16.90 nm</b> (fit)
Layer # 1 = <b>INTR_JAW</b> Thickness # 1 = <b>1.44 nm</b> (fit)
Substrate = <b>SL_JAW</b>

Fig. 4.29: Capas que forman la estructura

En la Figura 4.30 se reportan los parámetros  $\psi$  y  $\Delta$  y las constantes ópticas del óxido subestequiométrico, para una longitud de onda de 632.8 nm se tiene un índice de refracción de 1.72 y un coeficiente de extinción de 0.

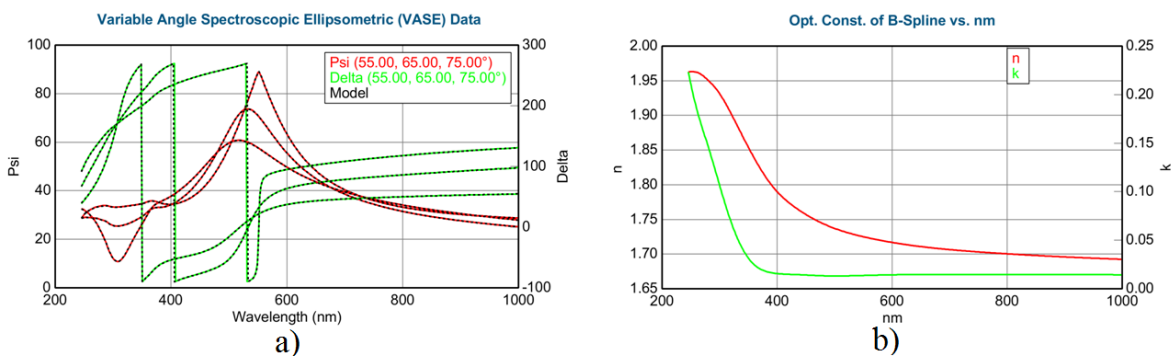


Fig. 4.30: Parámetros  $\psi$  y  $\Delta$  de la muestra de control con óxido térmico y las curvas de ajuste con el modelo propuesto (a) y constantes ópticas de la capa  $SiO_x$  (b) .

En la Figura 4.31 se muestran las capas del modelo de elipsometría y el ajuste  $\psi$  y  $\Delta$  de la muestra de doble capa  $SiO_2 - SiO_x$  sometida a un proceso de recocido de doble etapa ( $N_2 + O_2/N_2$ ). Se tienen 3 capas, la de  $SiO_2$  térmico con un grosor de 40.77 nm, seguido de una capa B-Spline para modelar la capa de óxido con nanocristales, el grosor de dicha capa es de 33.21 nm. Y finalmente una capa gradual de  $SiO_2$  formada a partir del proceso de recocido en ambiente oxidante, el espesor es de 45.32 nm y se reporta un 3.73% de inhomogeneidad. Si se comparan estos resultados con los reportados en la Figura 4.17b y en la 4.21 se observa que hay congruencia con los datos que arroja el modelo aplicado en elipsometría. Ya que los valores obtenidos de TEM son: aproximadamente 47 nm del  $SiO_2$  superior, 53 nm de la capa  $NCs/SiO_2 - SiO_2$ , y 40 nm de la capa de  $SiO_2$  térmico. Las discrepancias en el grosor del  $NCs/SiO_2 - SiO_2$  se deben al hecho que no existe una separación definida entre las regiones de  $SiO_2$  y la de  $NCs/SiO_2 - SiO_2$  agregando otros fenómenos que deben ser contemplados en el modelo.

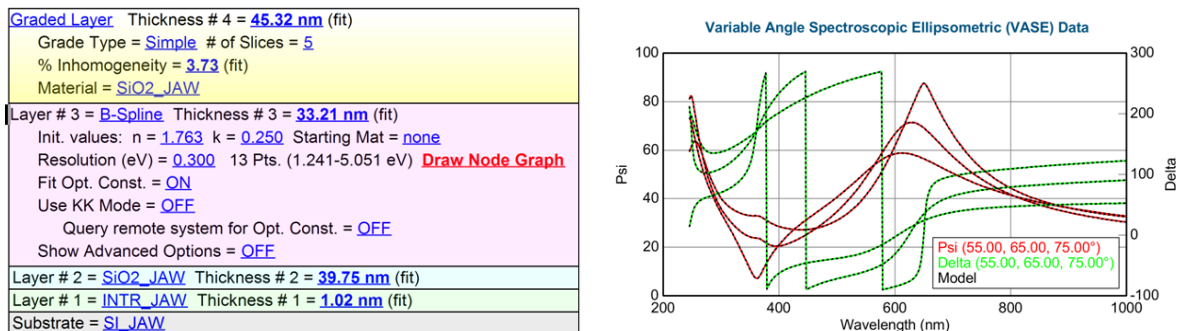


Fig. 4.31: A la izquierda las capas de la estructura aplicadas en el modelo. A la derecha se muestran los parámetros  $\psi$  y  $\Delta$  de la muestra con óxido térmico recocidas en doble etapa y las curvas de ajuste con el modelo propuesto

Se reportan las constantes ópticas obtenidas del modelo en la Figura 4.32. Se observa que la constantes ópticas de la capa intermedia con nanocristales son similares a las obtenidas en el proceso de recocido a  $1000^\circ C$  en ambiente de nitrógeno (Ver Figura 4.28(a)). Como en la película del  $SiO_2$  superior se aplicó en el modelo una capa gradual bajo la consideración de que el material no es totalmente homogéneo se reporta la variación de las constantes ópticas entre la superficie del óxido superior y la interfaz con la capa que contiene

nanocristales (Ver Figura 4.28(b)).

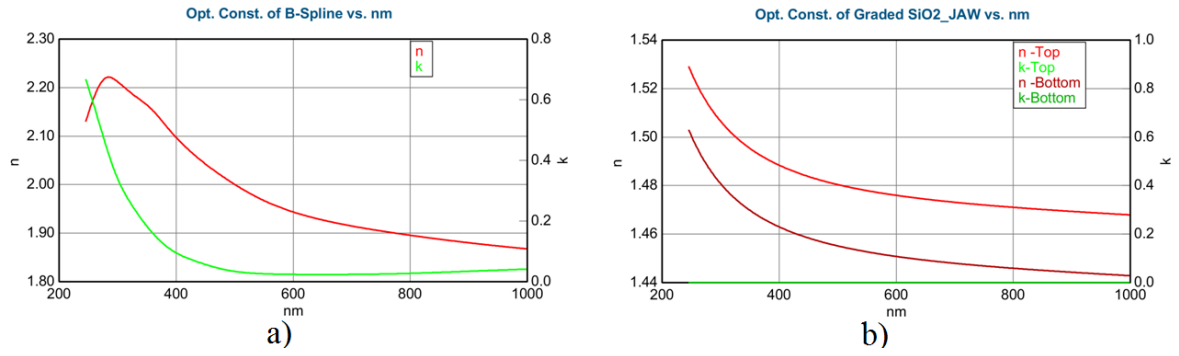


Fig. 4.32: Constantes ópticas de la capa con nanocristales (a) y de la capa de óxido superior (b).

Obteniendo los resultados por elipsometría que son aceptablemente congruentes con los de TEM y proporcionan información importante de los espesores se estudiaron mediante elipsometría capas  $SiO_{1,3}$ . En Figura 4.33 se observan las capas del modelo propuesto. El grosor de las capas fue de 25.41 nm y de 119.12 para las películas de  $SiO_2$  y  $SiO_{1,3}$  respectivamente.

<b>Graded Layer</b>	Thickness # 3 = <b>119.12 nm</b> (fit)
Grade Type = <b>Simple</b>	# of Slices = <b>5</b>
% Inhomogeneity = <b>0.24</b> (fit)	
+ Material = <b>B-Spline</b>	
Layer # 2 = <b>SiO2_JAW</b>	Thickness # 2 = <b>23.52 nm</b> (fit)
Layer # 1 = <b>INTR_JAW2</b>	Thickness # 1 = <b>1.89 nm</b> (fit)
Substrate = <b>SI_JAW</b>	

Fig. 4.33: Capas que forman la estructura  $SiO_2 - SiO_{1,3}$

El ajuste de los parámetros experimentales  $\psi$  y  $\Delta$  de la muestra de control se observa en a Figura 4.34. También se reportan las constantes obtenidas de la capa B-Spline, a una longitud de onda de 632.8 nm se tiene un valor de índice de refracción de 1.575 y un coeficiente de extinción de 0.004 .

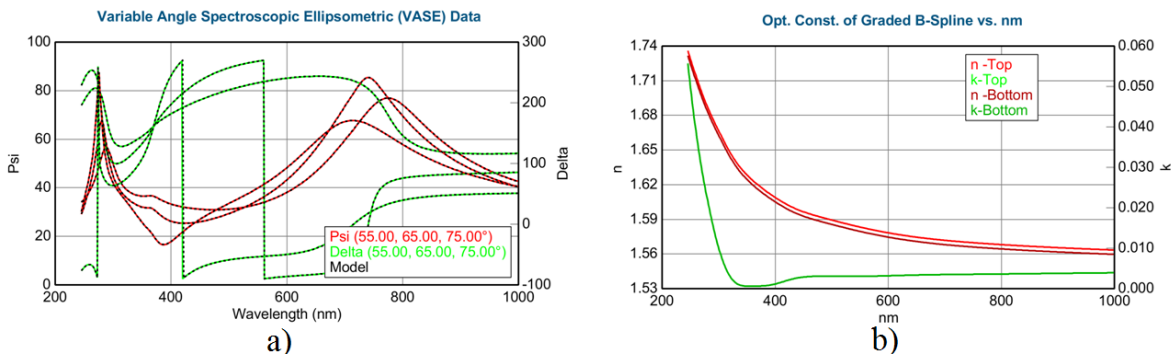


Fig. 4.34: Parámetros  $\psi$  y  $\Delta$  de la muestra de control (a) y constantes ópticas de la capa de  $SiO_{1,3}$  (b) .

Después de un proceso de recocido en ambiente de nitrógeno se forman las nanopartículas cuando se expone la muestra a una temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ . Se observó en TEM la formación de una película libre de nanocristales en la parte superior de la estructura, por lo que el modelo propuesto (Ver Figura 4.35) considerado es  $cSi-SiO_2-NCs/SiO_2-SiO_2$ . El modelo arrojó los siguientes grosores de las capas  $cSi-SiO_2(24,64\text{nm})-NCs/SiO_2(107,48\text{nm})-SiO_2(6,86\text{nm})$ .

Los grosores observados en TEM son  $cSi-SiO_2(13\text{nm})-NCs/SiO_2(100\text{nm})-SiO_2(6\text{nm})$ , se puede concluir que el grosor de las dos capas superiores es congruente con la microscopía. Sobre la diferencia del grosor de  $SiO_2$  térmico puede deberse a que la capa con nanocristales es la más gruesa de las estudiadas y es absorbente, probablemente esto no permite al modelo B-spline hacer un ajuste adecuado de esa capa. Sin embargo, porque el interés primario es la modificación de la estructura de la capa  $SiO_x$  y la formación de óxido térmico superior estos resultados son muy importantes. El grosor exacto de  $SiO_2$  térmico se puede obtener utilizando elipsometría midiendo una muestra de control que contenga solo la capa de  $SiO_2$  térmico crecido simultáneamente con la muestra multicapa, o bien, manejar muestras de control para cada etapa que modifique la estructura.

Layer # 4 = <a href="#">SiO2_JAW</a> Thickness # 4 = <b>6.86 nm</b> (fit)
Layer # 3 = <a href="#">B-Spline</a> Thickness # 3 = <b>107.48 nm</b> (fit)
Init. values: n = <a href="#">1.500</a> k = <a href="#">0.00</a> Starting Mat = <a href="#">none</a>
Resolution (eV) = <a href="#">0.300</a> 13 Pts. (1.241-5.051 eV) <a href="#">Draw Node Graph</a>
Fit Opt. Const. = <a href="#">ON</a>
Use KK Mode = <a href="#">OFF</a>
Query remote system for Opt. Const. = <a href="#">OFF</a>
Show Advanced Options = <a href="#">OFF</a>
Layer # 2 = <a href="#">SiO2_JAW</a> Thickness # 2 = <b>23.22 nm</b> (fit)
Layer # 1 = <a href="#">INTR_JAW2</a> Thickness # 1 = <b>1.42 nm</b> (fit)
Substrate = <a href="#">SL_JAW</a>

Fig. 4.35: Capas que forman la estructura  $cSi-SiO_2-NCs/SiO_2-SiO_2$

El valor de MSE obtenido en el ajuste de la Figura 4.36 es de 1.62, por lo que el ajuste es confiable. Se reportan las constantes obtenidas con el modelo de B-Spline en la capa intermedia, a una longitud de onda de 632.8 nm se tiene un valor de índice de refracción de 1.77 y un coeficiente de extinción de 0.

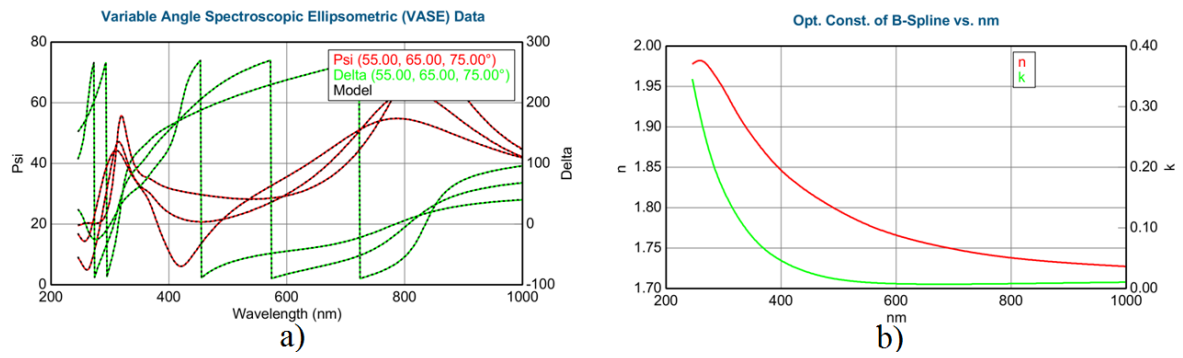


Fig. 4.36: Parámetros  $\psi$  y  $\Delta$  de la muestra después del recocido a  $1000^{\circ}C$  (a) y constantes ópticas de la película con nanocristales (b).

El recocido en ambiente oxidante de la estructura forma un óxido superior de mayor grosor, por tanto, el modelo aplicado a la medición de elipsometría es el mismo que el del caso anterior y se reporta en la figura 4.37.

Mediante el ajuste se obtuvieron los siguientes grosores de las capas  $cSi - SiO_2(24,26nm) - NCs/SiO_2(79,95nm) - SiO_2(33,07nm)$ , los grosores observados en TEM son  $cSi - SiO_2(11nm) - NCs/SiO_2(75nm) - SiO_2(30nm)$ . Nuevamente se puede concluir que el grosor de las dos capas superiores es congruente con la microscopía.

Layer # 4 = <a href="#">SiO2_JAW</a> Thickness # 4 = <b>33.07 nm</b> (fit)
Layer # 3 = <a href="#">B-Spline</a> Thickness # 3 = <b>79.95 nm</b> (fit)
Init. values: n = <a href="#">1.500</a> k = <a href="#">0.00</a> Starting Mat = <a href="#">none</a>
Resolution (eV) = <a href="#">0.300</a> 13 Pts. (1.241-5.051 eV) <a href="#">Draw Node Graph</a>
Fit Opt. Const. = <a href="#">ON</a>
Use KK Mode = <a href="#">OFF</a>
Query remote system for Opt. Const. = <a href="#">OFF</a>
Show Advanced Options = <a href="#">OFF</a>
Layer # 2 = <a href="#">SiO2_JAW</a> Thickness # 2 = <b>21.80 nm</b> (fit)
Layer # 1 = <a href="#">INTR_JAW</a> Thickness # 1 = <b>2.46 nm</b> (fit)
Substrate = <a href="#">SL_JAW</a>

Fig. 4.37: Capas que forman la estructura con recocido de doble etapa.

El valor de MSE obtenido en el ajuste de la Figura 4.38 es de 3.19, por lo que es confiable. Se reportan las constantes obtenidas con el modelo de B-Spline en la capa intermedia, a una longitud de onda de 632.8 nm se tiene un valor de índice de refracción de 1.77 y un coeficiente de extinción de 0. Las constantes ópticas del material nanoestructurado son muy similares a las reportadas para la muestra que se recoció solo en ambiente de nitrógeno.

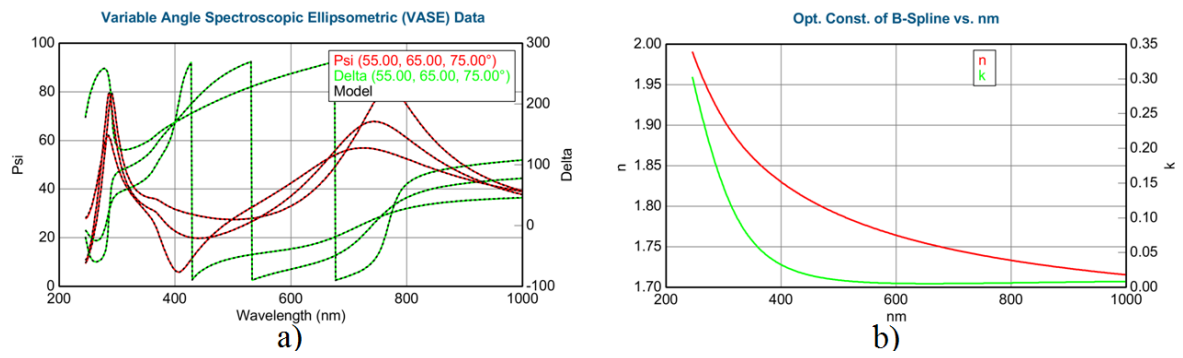


Fig. 4.38: Parámetros  $\psi$  y  $\Delta$  de la muestra con recocido de doble etapa (a) y constantes ópticas de la capa con nanocristales (b) .

### 4.7. Análisis por espectroscopía Raman

Se realizó análisis químico de las estructuras mediante espectroscopía Raman. Sin embargo, el equipo convencional no cuenta con la instrumentación o herramientas para la detección de dispersiones Raman en la superficie de la estructura [46]. Generalmente, predominan las interacciones con el bulto. A pesar de esto, se realizó un análisis del potencial de la instrumentación y se caracterizaron algunos de sus parámetros básicos de funcionamiento.

#### 4.7.1. El punto de enfoque: parámetro crítico en el análisis de capas delgadas.

En las mediciones con el instrumento Raman se observó que al variar la posición del foco la intensidad relativa de los picos también se modifica. Por lo que la posición en  $Z$  para el enfoque es de suma importancia ya que se obtienen diferentes espectros para diferentes posiciones. Sin embargo, se obtuvieron espectros en los que la señal se ve disminuida y predomina sólo el ruido.

Cuando una muestra es heterogénea el espectro que se obtiene resulta de la interacción de los diferentes materiales con los fotones de luz infrarroja. En la Figura 4.39 se muestra el espectro de una tira de cobre sobre un trozo de oblea de silicio cristalino, se enfocó en la superficie del cobre monitoreando el enfoque con la cámara del equipo, cuando se mueve el enfoque  $1390\mu\text{m}$  aparece el pico característico del silicio. Indicando pues que la posición del punto de enfoque es relevante para obtener los espectros requeridos. El grosor de las tiras de Cobre determinado por perfilometría fue de  $35\mu\text{m}$  aproximadamente, el silicio cristalino tiene un grosor aproximado de  $300\mu\text{m}$  y el portaobjetos de vidrio tiene un grosor que va de los  $[800-1100]\mu\text{m}$ .

El grosor del cobre es de  $35\mu\text{m}$ , pero se requiere desplazamiento de la posición en  $z$  de aproximadamente 40 veces el grosor del cobre para visualizar el pico característico del silicio. Lo que indica que posiblemente el desenfoque incrementa el área de la muestra monitoreada, alcanzando así a cubrir ambos materiales. En otro espectro se analiza el cobre con un substrato de vidrio también el enfoque se hace sobre cobre y se observa que el espectro se ve modificado considerablemente cuando se varía la posición de la muestra en  $Z$ . En el punto

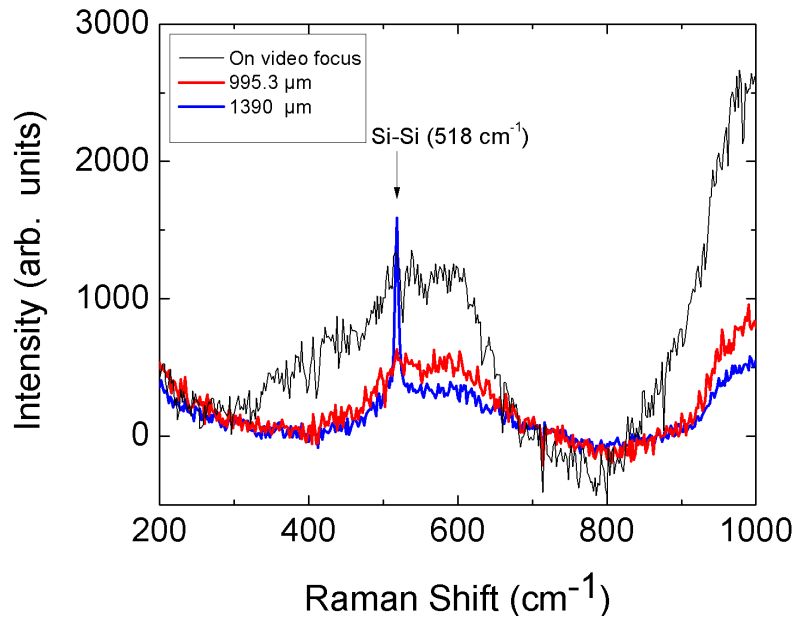


Fig. 4.39: Espectros en un perfil de profundidad.

de enfoque predomina el espectro de cobre, conforme incrementamos el desplazamiento  $\Delta z$  la intensidad del espectro disminuye en un intervalo  $\Delta Z=(0,1.5\text{mm})$  aproximadamente, si  $\Delta Z >1.5 \text{ mm}$  aparece con mayor intensidad el espectro del portaobjetos. Es importante tomar en cuenta que existirán posiciones de enfoque en las que el espectro resultante se derivará de todos los materiales. Un análisis estadístico presenta potencial para la identificación del espectro de cada material, donde no sólo se realicen desplazamientos en  $\Delta Z$ , sino también  $\Delta X$  y  $\Delta Y$ . En los espectros se empleó una potencia del 50%. Un tiempo de exposición de 3 segundos y 4 exposiciones.

Se han realizado algunos estudios para hacer un perfil de profundidad con la técnica, cuando los grosores de las capas son de algunos micrómetros. Everall, [47], estudia la modificación espectral de acuerdo a la posición del punto focal, en una estructura de dos capas, donde la segunda capa se encuentra en el orden de los micrómetros.

*Intensidad detectada vs. Posición "z"*

Un espectro Raman debe proyectar la eficiencia de las dispersiones Raman presentes de las vibraciones características de una molécula determinada, sin perturbarse por variaciones en el diseño de la instrumentación o del procedimiento experimental. Antes de que la espectroscopía Raman pueda establecerse como una técnica confiable debe sujetarse a un escrutinio regular exitoso, procedimientos estándar y materiales para la calibración de la intensidad Raman deben ser desarrollados y aprobados [48].

Por lo anterior, se estudia la intensidad Raman detectada de acuerdo a la posición en  $Z$  de la plataforma, para continuar con la caracterización del sistema. Se emplea una oblea de silicio como material de calibración, ya que su espectro Raman es muy bien conocido y reportado en la literatura. Inicialmente se hizo el enfoque con la herramienta “Video Focus”, la posición de la plataforma en  $Z$  fue de  $6,9667\text{ mm}$ , para “Raman Focus” la posición en  $Z$  fue de  $6,7186\text{ mm}$ , una diferencia de  $248\text{ }\mu\text{m}$ . Se tomaron los espectros Raman desplazando la muestra en  $\Delta Z \approx 100\text{ }\mu\text{m}$  y se obtuvieron 24 espectros subiendo la plataforma, posicionando el punto focal más al interior de la muestra. La última posición registrada en la que se tomó un espectro fue a  $4,4184\text{ mm}$ , por lo que el barrido fue de  $2,3\text{ mm}$ .

Se regresó la sonda a su posición de “Raman Focus” y se tomaron los espectros bajando la plataforma, alejando la muestra. Los desplazamientos también fueron de  $\Delta Z \approx 100\text{ }\mu\text{m}$  y se llegó hasta la posición  $9,0824\text{ mm}$ , por lo que se hizo un barrido de  $2,36\text{ mm}$ . La Figura 4.40 muestra algunos de los espectros obtenidos, el espectro central corresponde al de mayor intensidad, al desplazar la plataforma en  $Z$  hacia arriba o hacia abajo la intensidad disminuye.

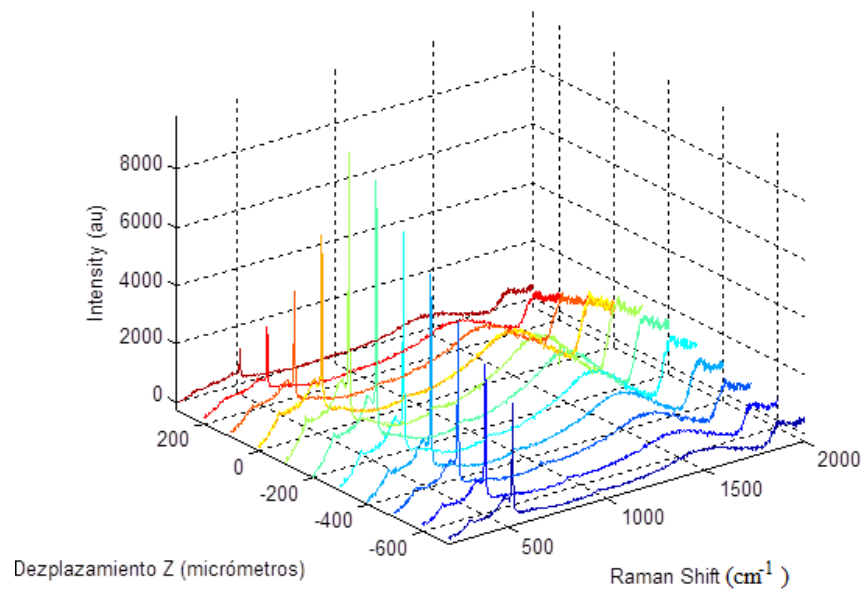


Fig. 4.40: Espectros obtenidos en diferentes posiciones de la plataforma en la dirección Z.

El gráfico de la Figura 4.41 indica la intensidad de la señal Raman detectada. El valor de la intensidad se obtuvo con el área bajo la curva de cada espectro, se considera un desplazamiento en  $\Delta Z$  negativo cuando se ha subido la plataforma. Puede notarse que si alejamos la plataforma la señal decae más rápidamente.

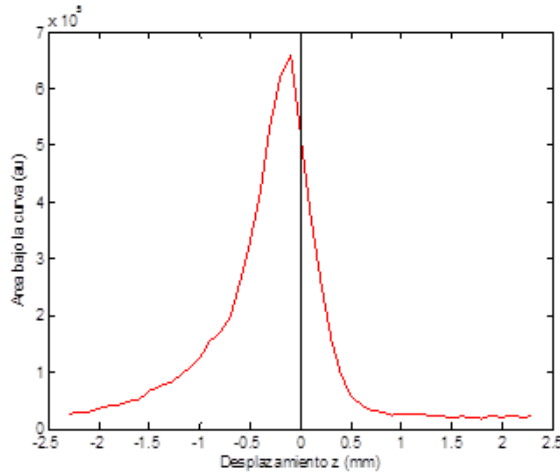


Fig. 4.41: Intensidad detectada a diferentes posiciones de la plataforma en dirección Z.

En el gráfico de la Figura 4.42 se presenta la razón de cambio de la intensidad Raman detectada con respecto a la posición de desplazamiento, esto a través de la Ecuación 4.2.

$$P(z) = \frac{\Delta I(z)}{\Delta z} \quad (4.2)$$

Donde,  $I(z)$  es el área bajo la curva del espectro y  $P(z)$  es la razón de cambio de la intensidad con respecto a la posición. Una variación abrupta de la pendiente puede deberse a que el punto focal está más cerca de un material más susceptible a los efectos Raman. La información puede ser de utilidad para saber si existen cambios abruptos en la intensidad que pudieran ser asociados con un enfoque en un material determinado, esta consideración puede ser una herramienta útil cuando se estudian materiales multicapa como los presentados en esta investigación.

Este análisis matemático sobre el cambio de la intensidad a través de la posición de enfoque parece ser potencialmente útil en un sistema con instrumentación de mayor sensibilidad. Se requiere que la fotometría sea de alta sensibilidad, así como todos los elementos ópticos.

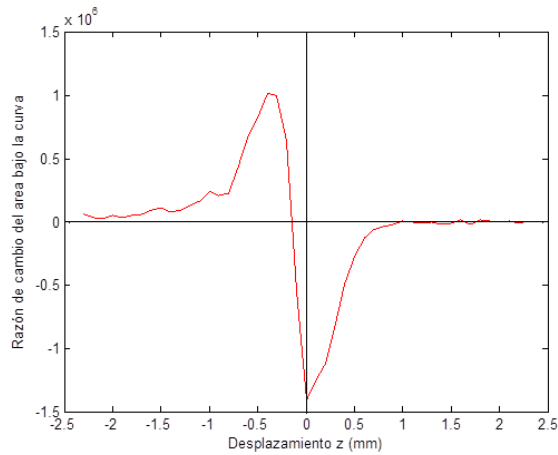


Fig. 4.42: Razón de cambio de la intensidad detectada con respecto a la posición de enfoque

Un sistema confocal con una adaptación microraman son potenciales para los análisis de materiales no uniformes, películas delgadas y heterogéneas. Se puede esperar un mejoramiento adicional, especialmente para películas delgadas cuando se utiliza *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*.

#### 4.7.2. Espectros de muestras semiconductoras

El silicio puede encontrarse en estado amorfo, polifórmico o cristalino, cuando se encuentra en estado cristalino el material es anisotrópico. En la siguiente tabla se especifican algunas de las propiedades más relevantes del silicio cristalino.

Tabla 2.- Parámetros y propiedades del silicio.	
Propiedad	_____
Densidad Atómica ( $\text{cm}^{-3}$ )	$5.02 \times 10^{22}$
Peso atómico	28.09
Estructura cristalina	Diamante
Constante de red (Å)	5.43102
Afinidad electrónica (V)	4.05
Brecha Prohibida (eV)	1.12(indirecta)
Índice de refracción	3.42
Energía fonón óptico (eV)	0.063
Módulo de Young (GPa)	130

Los parámetros de medición bajo los cuales se obtuvo el espectro de una oblea de silicio cristalino con un dopaje tipo P , la orientación del cristal es  $\langle 100 \rangle$  ( Ver Figura 4.43) fueron: tiempo de exposición (ET): 3 segundos, número de exposiciones (NE): 4, potencia (P): 25 %, auto base line correction (ABL): ACTIVADO. Se varió la posición en el rango de [4.3677mm-3.9677mm], sin observar diferencias en el espectro, sólo una disminución en su intensidad.

Con un cálculo sencillo se puede obtener el valor de la energía del fonón óptico, el Raman shift se calcula a partir de:

$$\Delta w = \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (4.3)$$

El número de onda para la luz láser de emisión es:  $\frac{1}{0,0000785\text{cm}} = 12738,85\text{cm}^{-1}$ . Del espectro del silicio cristalino se sabe que el Ramn shift ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\approx 518,14\text{cm}^{-1}$ , por lo tanto se tiene que:

$$518,14\text{cm}^{-1} = \left( 12738,85\text{cm}^{-1} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (4.4)$$

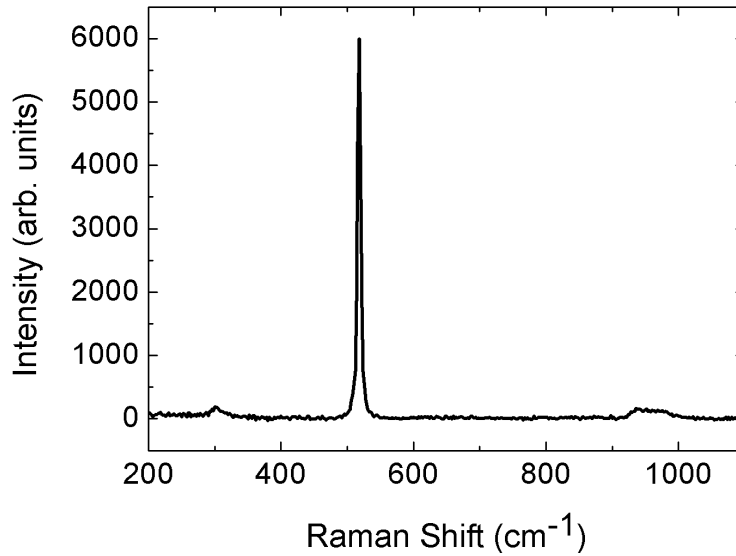


Fig. 4.43: Espectro Raman de silicio cristalino. Orientación cristalográfica  $\langle 100 \rangle$ .

Por lo que el número de onda de la emisión Raman es,  $\frac{1}{\lambda_1} = 12220,71 \text{ cm}^{-1}$ , y la longitud de onda es,  $\lambda_1 = 818,2 \text{ nm}$ . La longitud de onda es mayor, considerando que la interacción Raman fue Stokes, donde el fotón después del efecto de dispersión pierde energía. La energía que pierde el fotón y que por ende gana el fonón es:

$$\Delta E = hc \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (4.5)$$

$$\Delta E = (4,135667 \times 10^{-15} \text{ eVs})(3 \times 10^{10} \text{ cm/s}) (12738,85 \text{ cm}^{-1} - 12220,71 \text{ cm}^{-1}) = 0,0642 \text{ eV} \quad (4.6)$$

Dicho valor coincide con el reportado en (Sze)[18].

El espectro de la Figura 4.44 corresponde a una muestra tricapa fabricada por oxidación térmica de silicio cristalino tipo  $P$ , seguido de una deposición de vapor químico asistido por plasma (PECVD, por las siglas del inglés, Plasma-enhanced chemical vapor deposition) de una película de silicio amorfo hidrogenado [49]. Se observa claramente el pico asociado a fonones de enlace Si-Si y una banda que corresponde a los enlaces Si-Si en estado amor-

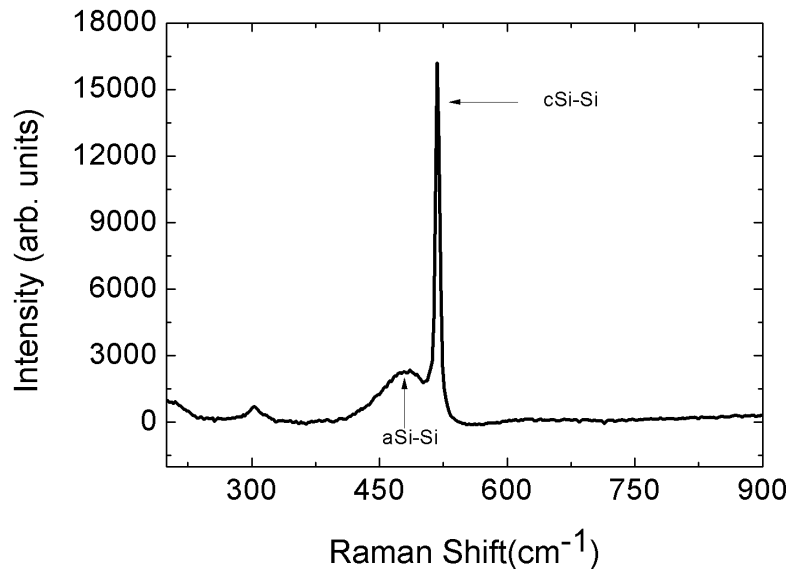


Fig. 4.44: Espectro Raman de estructura tricapa: silicio cristalino, óxido de silicio, silicio amorfo hidrogenado

fo, dichos fonones tienen asociado un valor energético menor que en estado cristalino [50]. Otras estructuras similares fueron caracterizadas por Raman, sin embargo, la cantidad molar de silicio amorfo o bien la susceptibilidad a efectos Raman por parte del silicio amorfo es pequeña. Por lo que predominó totalmente el espectro del silicio cristalino.

#### *Parámetros instrumentales de relevancia en el estudio de capas delgadas por espectroscopía Raman*

En la mayoría de los espectros obtenidos de muestras semiconductoras predominan las interacciones Raman del silicio, esto debido a que en cantidad molar supera por mucho las capas delgadas de óxido o de otros materiales. Por lo que técnicas que incorporen microscopios ópticos y una mejor manipulación de la luz en su ruta pueden ser útiles en el análisis de capas semiconductoras. Es de relevancia mencionar algunos aspectos instrumentales y de procedimientos que se aplican actualmente para la obtención de información de la composición química de capas delgadas, que es parte del objetivo de esta investigación.

Algunas de las herramientas que pueden ser útiles para el estudio de capas delgadas nanoestructuradas son: la espectroscopía Raman de superficie aumentada, nano-Raman [51], espectroscopía Raman tip-enhanced y la espectroscopía confocal.

En la espectroscopía Raman de superficie aumentada normalmente se efectúa sobre un coloi- de de plata u oro o un sustrato que contiene dichos metales. Los plasmones de la superficie de plata y oro son excitados por el láser, resultando en un incremento en el campo eléctrico alrededor del metal. Dichas intensidades Raman son proporcionales al campo eléctrico, por tanto hay un gran incremento en la medición de la señal ( por encima de  $10^{11}$ ). Este efecto fue originalmente observado por Martin Fleischmann pero la explicación fue propuesta por Van Duyne en 1977; una teoría comprensiva del efecto es proporcionada por Lombardi and Birky.

En la espectroscopía Raman tip-enhanced se emplea una punta metálica (generalmente de AFM o SMT cubierta de oro/plata) para incrementar la señal Raman de las moléculas situadas en sus alrededores. La resolución espacial es de aproximadamente el tamaño de la punta (20-30 nm). Muestra una alta sensibilidad a niveles de moléculas individuales.

La espectroscopía confocal proporciona también información sobre las propiedades físicas tales como: tamaño de cristal, orientación molecular, interacciones, dinámicas y tensión; por estas razones, la microscopía Raman es una de las técnicas preferidas para la investigación de materiales heterogéneos en la escala micrométrica. La microscopía Raman enfoca un haz láser en un pequeño volumen (en el orden de  $1 \mu m^3$  en aire) y es operado con facilidad en modo confocal colocando una apertura en el plano focal del microscopio. La apertura mejora la resolución espacial lateral y axial del microscopio, permitiendo así perfilamiento profundo no destructivo por la adquisición de los espectros mientras el foco del láser es movido incrementando la profundidad en una muestra transparente. La Figura 4.45 muestra el funcionamiento de un instrumento confocal.

Además demuestra que la resolución en profundidad es degradada cuando se enfoca a mayor profundidad en la muestra. La microscopía confocal es una técnica de imagen empleada para incrementar la resolución óptica de una micrografía usando un punto de iluminación y

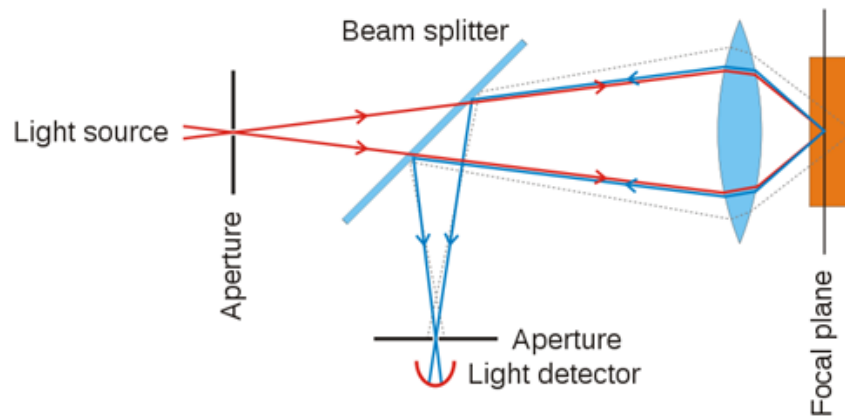


Fig. 4.45: El sistema confocal suprime la luz dispersada fuera de foco. -Confocalprinciple in English- by Danh at en.wikipedia.

un orificio espacial para eliminar la luz fuera de foco en especímenes que son más gruesos que el plano focal. Esto habilita la reconstrucción de estructuras tridimensionales de las imágenes obtenidas, por ello, ha ganado popularidad en las comunidades científicas e industriales y en aplicaciones específicas tales como ciencias de la vida, inspección de semiconductores y ciencias de los materiales.

La fotometría es uno de los parámetros de mayor interés cuando se estudian películas delgadas. Existe una amplia variedad de expresiones para modelar la intensidad Raman como una función de variables experimentales, las cuales aplican a diferentes situaciones y diferentes configuraciones experimentales. Ninguna de estas puede ser considerada convencional en el presente pero es valioso para describir alguna expresión de señal. Una aproximación conveniente es separar las variables de la muestra y el láser de las variables de colección y la detección por medio de la definición de intensidad específica. La ecuación 4.7 expresa la intensidad específica.

$$L(\text{fotones} * \text{sr}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}) = P_D \beta D K \quad (4.7)$$

Donde

---

Donde  $L$  es la intensidad específica,  $P_D$  densidad de potencia del láser en fotones  $s^{-1} cm^{-1}$ ,  $\beta$  es la sección transversal diferencial Raman y  $D$  es el número de densidad de dispersiones.

### 4.8. Mediciones por caracterización eléctrica

Las Figuras 4.46 y 4.47 muestran las características I-V de las muestras de control y la recocida a  $700^{\circ}\text{C}$  del grupo I ( $n - c\text{Si}/\text{SiNPs} - \text{SiO}_x$ ) en oscuridad y bajo condiciones de iluminación. En el recuadro de la Figura 4.46 la curva I-V en oscuridad es reportada en escala lineal. Algunas diferencias esenciales pueden observarse en el incremento de la corriente de compuerta ( $I_g$ ) en voltajes positivos (directo) y negativos (inverso) en ambas estructuras. En polarización directa la corriente incrementa exponencialmente casi en todo el rango de voltaje, mientras que en polarización inversa tiende a saturación a una polarización de  $V_g$   $\pm 10$  V; la corriente de saturación más baja se observó en la curva característica I-V en oscuridad mientras que bajo iluminación la corriente de saturación se incrementa mostrando valores que dependen de la intensidad de la luz. Al contrario, en polarización directa la iluminación no tiene un efecto significativo en  $I_g$  y las características medidas en la oscuridad y bajo iluminación prácticamente coinciden.

Cuando una polarización negativa es aplicada al contacto de aluminio la corriente de compuerta inversa puede tener una componente debida a la inyección de electrones desde el contacto metálico superior y otra componente relacionada a la inyección de huecos desde el sustrato de silicio. Los pequeños valores de corriente en oscuridad en polarización inversa que se observan en la Figura 4.46 indican que no ocurre una inyección de electrones efectiva desde el electrodo semitransparente de Aluminio en la capa de  $\text{SiO}_x$  y que la corriente a través del dieléctrico de compuerta es en su mayoría debida a huecos inyectados de la oblea de silicio. Desde que la generación térmica no puede proveer los suficientes portadores minoritarios, huecos en silicio tipo n, para mantener el incremento de la corriente inversa en correspondencia al incremento del campo eléctrico ( $E_{OX}$ ),  $I_g$  tiende a la saturación a polarizaciones inversas grandes.

La iluminación de la muestra de control con luz en todo el rango espectral desde IR hasta UV logra la generación de pares electrón-hueco en la oblea de silicio y separación de portadores en la región cercana a la interfaz Si- $\text{SiO}_x$  debido a la existencia de un campo eléctrico interno. Como resultado del incremento en la concentración de portadores minoritarios que

permiten el incremento de de la corriente  $I_g$  inversa en un rango de voltaje amplio hasta que se alcanza la saturación; en la Figura 4.46 el rango es de (0,-10)V.

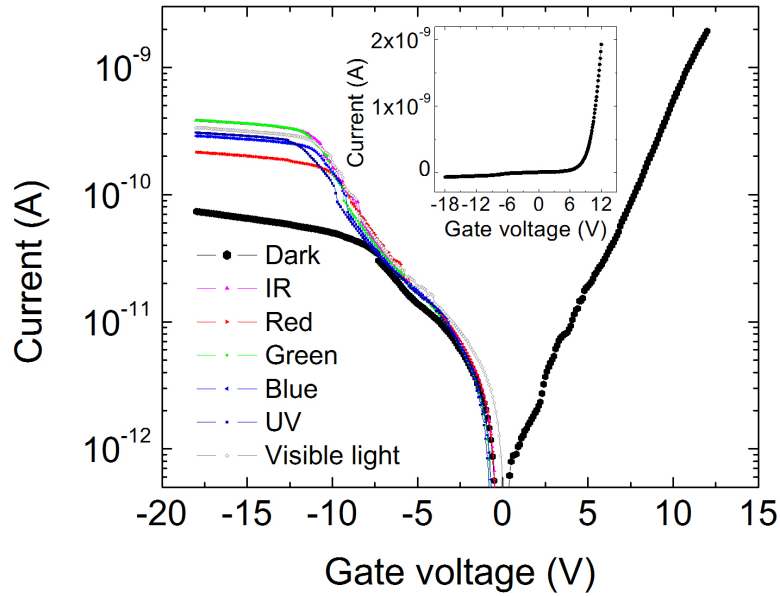


Fig. 4.46: Caracterización eléctrica de la muestra de control bajo condiciones de iluminación

La iluminación de la muestra recocida a  $700^{\circ}C$  con LEDs descritos en la Tabla 1 (capítulo 3) no provoca un cambio apreciable en la corriente de compuerta inversa medida en la oscuridad. Esto puede explicarse tomando en cuenta que el recocido a altas temperaturas da lugar a la formación de una región dieléctrica muy delgada cerca de la interfaz  $c\text{-Si-SiO}_x$  [52]. Luego la corriente de huecos por fuga es suprimida y favorece la formación de la capa de inversión en la oblea de silicio. Como resultado, la corriente de saturación en oscuridad mostrada en la Figura 4.47 es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que la mostrada en la Figura 4.46 y esto hace que la contribución de los fotoportadores generados por LEDs no sea altamente observable. La iluminación con láser de color rojo, verde y azul, provee una alta potencia óptica a la muestra, que genera fotoportadores con una concentración mucho más alta que de los LEDs y como resultado se tiene un incremento en la corriente de compuerta para  $V_g < -15V$ .

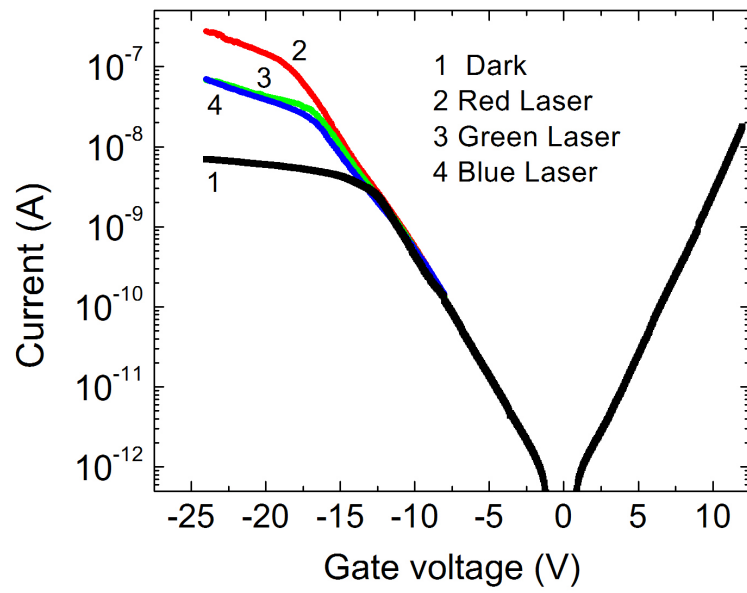


Fig. 4.47: Caracterización eléctrica de la muestra recocida a  $700^{\circ}\text{C}$  bajo condiciones de iluminación.

Se realizaron mediciones C-V a alta frecuencia en oscuridad y bajo condiciones de iluminación de las estructuras MOS de control y la recocida a  $700^{\circ}\text{C}$  (Figuras 4.48 y 4.49). En oscuridad la capacitancia de inversión ( $C_{inv}$ ) de la estructura de control y la recocida se mantiene constante hasta aproximadamente  $-5\text{V}$  (Figura 4.48) y en  $-13\text{V}$  (Figura 4.49), respectivamente. A voltajes negativos más altos inicia la disminución de  $C_{inv}$  y la estructura entra al modo de agotamiento profundo. En los mismos voltajes la corriente inversa en oscuridad  $I_g$  en las Figuras 4.46 y 4.47 se aproximan a la saturación. Estas mediciones C-V confirman que la saturación de la corriente en oscuridad se debe a la deficiencia de portadores minoritarios. Bajo iluminación con la fuente de luz visible la capacitancia de inversión se mantiene constante y por encima del valor en oscuridad.

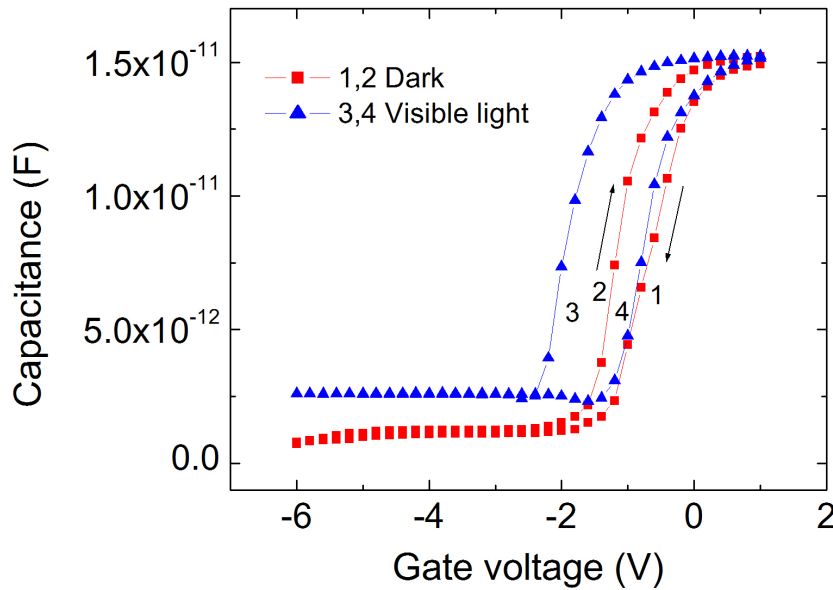


Fig. 4.48: Curva C-V de la muestra de control bajo condiciones de iluminación.

La variación de la pendiente en la curva C-V en la región de transición entre acumulación e inversión se debe a la contribución de los defectos en la interfaz  $\text{c-Si-SiO}_x$  los cuales cambian su estado de carga durante los barridos de polarización en direcciones opuestas.

Es más pronunciada en la Figura 4.49 lo cual se puede explicar teniendo en cuenta que la densidad de defectos en la interfaz en las estructuras MOS con  $SiO_x$  como dieléctrico de compuerta incrementa con el aumento de la temperatura de recocido [53]. Se muestra también en las curvas C-V que ambas, la estructura de control y la recocida muestran histéresis cuando el voltaje de compuerta varía de voltaje positivo a negativo y en la dirección inversa. La ventana de histéresis es más grande en la estructura recocida (Ver Figura 4.49) lo que podría relacionarse a la separación de fases y la formación de nanopartículas amorfas de silicio por el recocido a  $700^\circ C$ . Sin embargo, después de remover la polarización aplicada, la curva C-V de ambas estructuras regresa cerca de su posición inicial lo que indica que las cargas que provocan la histéresis están localizadas en trampas poco profundas en el  $SiO_x$ .

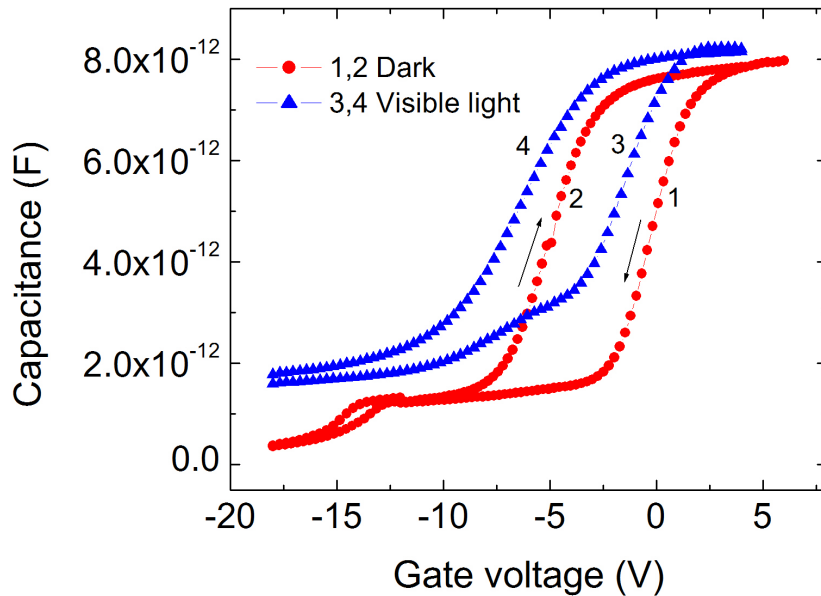


Fig. 4.49: Curva C-V de la muestra recocida a  $700^\circ C$  bajo condiciones de iluminación.

La Figura 4.50 presenta la fotosensitividad relativa  $S_R = (I^{Light} - I^{Dark})/I^{Dark}$  de la estructura de control en el intervalo de  $(-10, -18)V$ . Como se muestra en la Tabla 1 la densidad de potencia óptica de las fuentes LEDs varían entre  $0,1W/m^2$  y  $0,24W/m^2$ . El incremento en

la potencia óptica da lugar a un incremento de  $S_R$  en la región de saturación, mientras una iluminación tenga la misma potencia, LEDs IR y verdes, las curvas coinciden independientemente de la longitud de onda. Cuando la fotosensitividad relativa es dividida por la potencia óptica ( $S_R/P_{opt}$ ) las curvas prácticamente coinciden. La fotorespuesta  $R_{opt}$  de la muestra de control y la recocida a  $700^\circ C$  calculada como  $R_{opt} = (I^{Light} - I^{Dark})/P_{opt}$  se tienen valores de aproximadamente 0.4 y 0.24 A/W a -18 y -24 V, respectivamente, para las fuentes de luz verde.

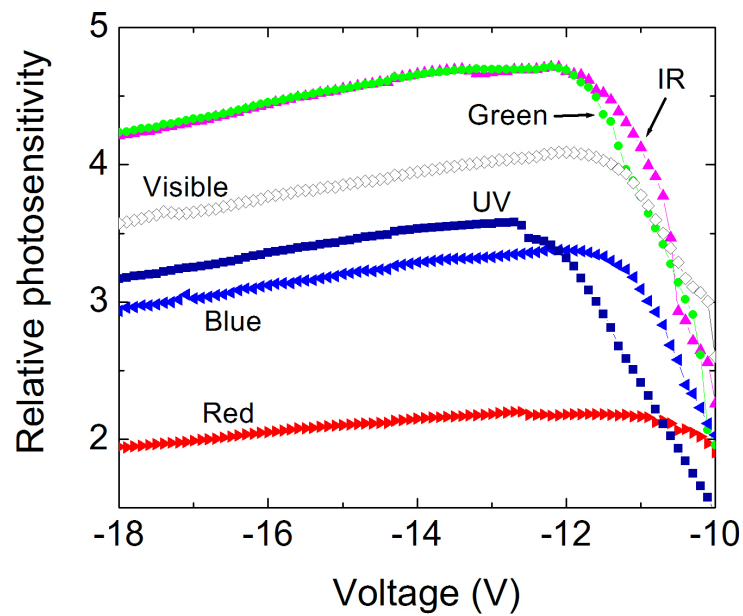


Fig. 4.50: Fotosensitividad de la estructura

La corriente que fluye a través de la capa de  $SiO_x$  recocida a  $1000^\circ C$  en ambiente de nitrógeno se muestra en la Figura 4.51. En ambas, direcciones positiva y negativa la corriente se incrementa exponencialmente a voltajes suficientemente altos,  $V_g > 8V$  y  $V_g < -13V$ .

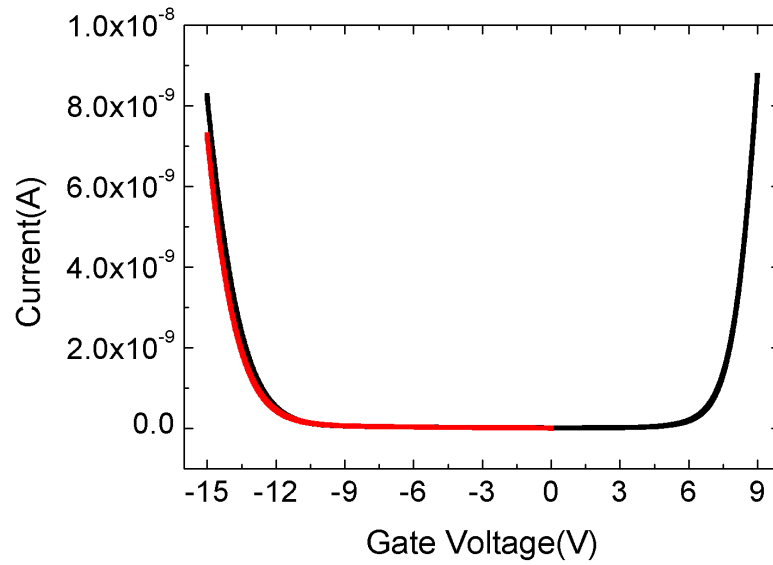


Fig. 4.51: Caracterización eléctrica de la muestra recocida a  $1000^\circ C$  bajo condiciones de iluminación.

La caracterización eléctrica se efectuó también sobre las estructuras con óxido térmico. Para la muestra de control (Ver Figura 4.52) se tiene que la corriente se incrementa de manera exponencial a  $50V$  cuando se hace el barrido de  $(0, 60)V$  y a  $-60V$  cuando el barrido de voltaje se hace de  $(0, -70)V$ . A diferencia de las estructuras sin óxido térmico los voltajes para que la corriente incremente de manera exponencial son mayores, esto debido al incremento en el grosor de la estructura y a las buenas propiedades dieléctricas del óxido térmico.

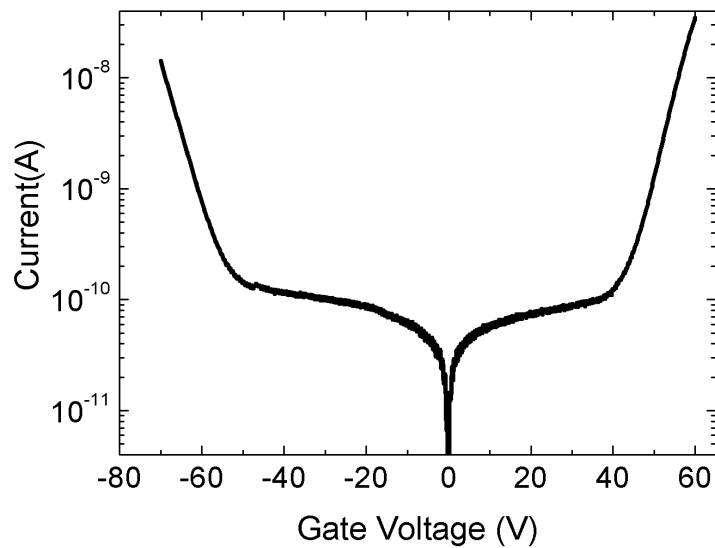


Fig. 4.52: Curva I-V en escala semilogarítmica de la muestra de control con óxido térmico.

La curva de capacitancia se observa en la Figura 4.53. La capacitancia en acumulación es de  $5 \times 10^{-12} F$  mientras que en inversión es de  $1 \times 10^{-12} F$ , se observa una pequeña histéresis en la curva.

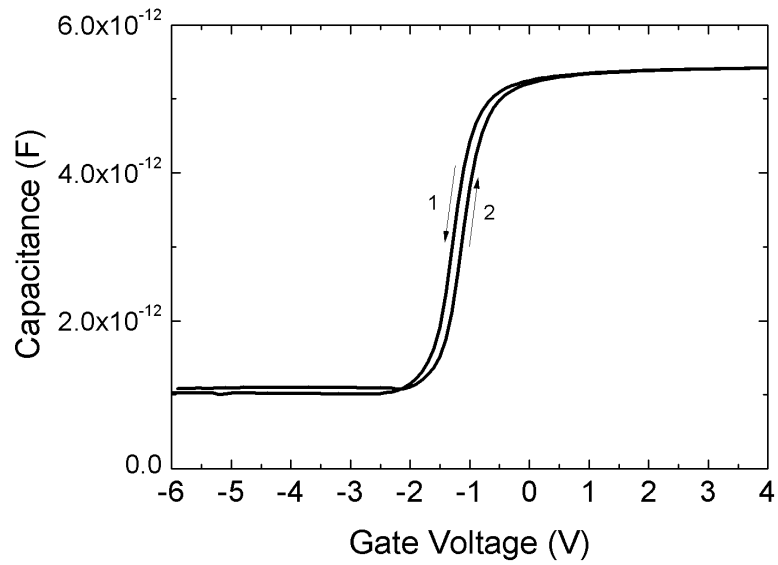


Fig. 4.53: Curva C-V de la muestra de control con óxido térmico.

La Figura 4.54 muestra la curva I-V de una estructura  $c - Si/SiO_2/SiO_x$  sometida a un proceso de recocido a  $1000^\circ C$  en ambiente de nitrógeno que da lugar a la formación de nanocristales; se observa que el voltaje en la que la corriente tiene un comportamiento exponencial se mantiene igual bajo polarización positiva. Sin embargo, para polarización negativa el voltaje requerido para corriente exponencial es de  $-85V$  aproximadamente, esto se debe a que el proceso de recocido mejoró las propiedades dieléctricas en la estructura.

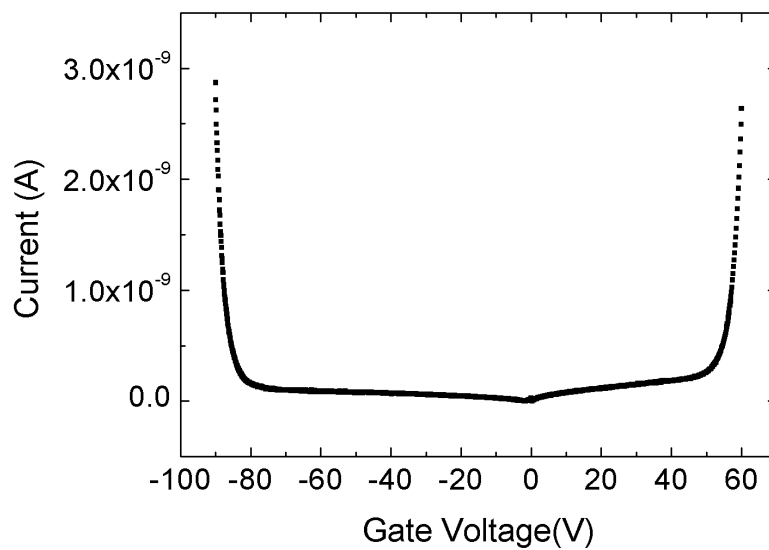


Fig. 4.54: Curva I-V de la muestra de control con óxido térmico después del proceso de recocido a  $1000^\circ C$ .

## 4.9. Aplicaciones en la industria.

### 4.9.1. Caracterización de materiales en la industria semiconductora por espectroscopía Raman

Las maquinarias, instrumentos, procesos y espacios de trabajo acarrearán problemas intrínsecos que pueden mermar el buen funcionamiento de los circuitos integrados. Uno de los procesos consiste en la adhesión del dado al tablero mediante una sustancia epóxica. Muchos de los insumos son provistos por empresas externas, si las propiedades o composición química del epóxico difiere puede afectar la adhesión y el aislamiento o conductividad interna del dispositivo.

En la Figura 4.55 se puede observar una fotografía con la cámara del instrumento Raman de la región del tablero donde se aplica el epóxico. Se obtiene el espectro en tres regiones, la región *P* es el epóxico, la región *F* es una región de sudado (es una sustancia del epóxico que se extiende a través del tablero) que debido a su contenido de partículas de Plata puede originar rutas de conductividad no deseadas. La región *T* corresponde al tablero (región de Oro).

Para estas mediciones es crítico conocer la geometría del spot láser. Ya que de ello depende la resolución lateral cuando el material no es uniforme.

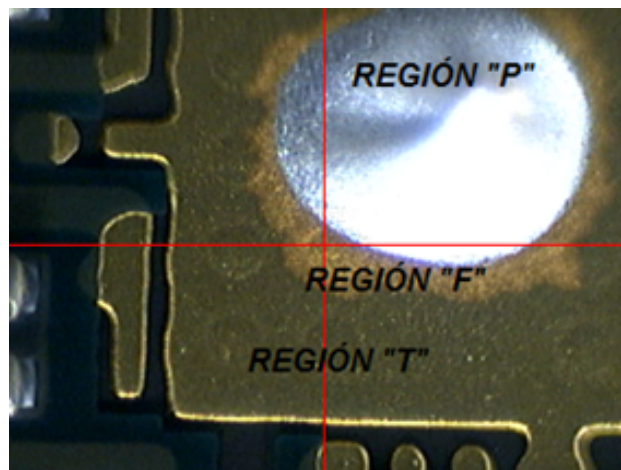


Fig. 4.55: Región del tablero donde se coloca la sustancia epóxica para la adhesión de dado

*Análisis de superficies y capas metálicas y dieléctricas*

Un estudio preliminar que se presenta consiste en la identificación de residuos sobre el PCB que interactúan con la sustancia epóxica empleada para la adhesión del dado. Se busca por tanto la eliminación de dichos residuos mediante procesos de limpieza tales como plasma o lavado. Se observa que cuando se suprimen dichos residuos la región de sudado en el oro disminuye considerablemente.

Se estudian dos tipos de epóxicos, con la finalidad de verificar diferencias en la composición química o en la concentración de los agentes químicos. Para el estudio del epóxico se obtiene el espectro de éste sobre papel y se hace un sencillo proceso de regresión que coincide en gran medida con el espectro de la sustancia epóxica.

Todo esto conlleva a experiencia en el análisis de calidad de procesos y materiales en la industria semiconductora y así se logra un acercamiento inicial en la adquisición de herramientas para la solución de problemas, evaluar la calidad y funcionalidad de los insumos y a diagnosticar los equipos y las capacidades del laboratorio para trabajar en los retos mencionados.

Para realizar los estudios, se efectuará análisis químico mediante la técnica Raman. Sin embargo, una de las desventajas que se han reportado en la literatura de la técnica es una baja reproducibilidad, lo que complica los análisis estadísticos y cuantitativos, para ello se hace una comparación entre dos espectros del mismo material bajo las mismas condiciones y con los mismos parámetros de medición.

Mediante un análisis de regresión lineal se extrae la diferencia entre los espectros obtenidos. En color azul se tiene el residuo de dos espectros obtenidos del mismo material, para una alta reproducibilidad se debería de tener un valor de 0 para cualquier valor de Raman shift. En la Figura 4.56 se observa claramente que existe una diferencia entre los espectros de los dos epóxicos, validando la hipótesis de que a través de la técnica se puede identificar variaciones en los agentes químicos de las sustancias epóxicas usadas en la industria microelectrónica.

Se busca una caracterización estructural de los tableros y de la sustancia epóxica empleada para adherir al dado. La variedad de arreglos de materiales conductores y dieléctricos en

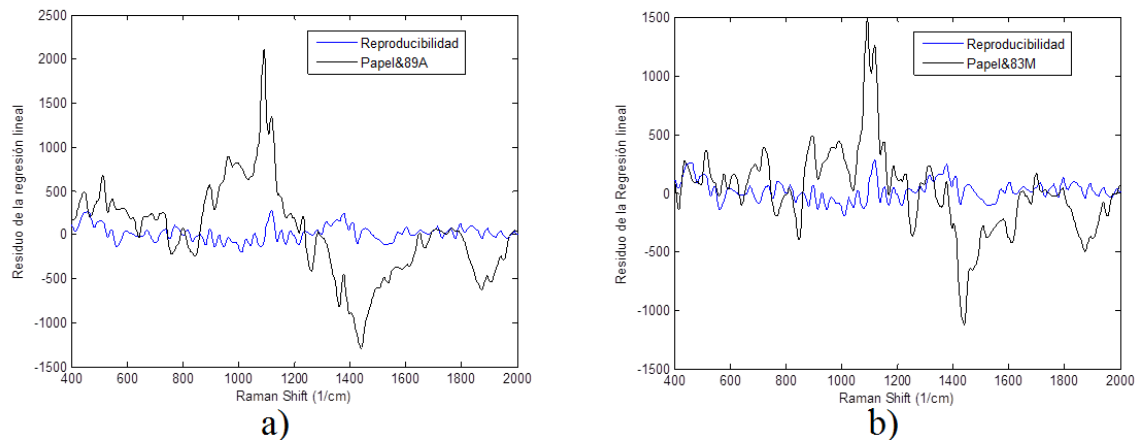


Fig. 4.56: Espectros Raman de las sustancias epóxicas obtenidas con regresión lineal de la sustancia 89 (a) y de la 83 (b)

diferentes capas a través del tablero dificultan la caracterización estructural de la laminilla de oro mediante la espectroscopía Raman. Sin embargo, mediciones preliminares muestran que cuando se cubre la región de oro con una cantidad considerable de sustancia epóxica se puede obtener el espectro del epóxico, esto, al parecer, no se encuentra directamente relacionado a efectos Raman del tablero, más bien a un efecto similar a la técnica de superficie aumentada.

El método estadístico de regresión parece ser una herramienta útil para la identificación de sustancias dieléctricas. El espectro en color negro de la Figura 4.57 corresponde al obtenido de la resina epóxica sobre oro, el espectro en color rojo se obtuvo mediante un análisis estadístico de regresión lineal, entre el espectro del papel y la resina impregnada en el papel. El hecho de que la posición de los picos coincida con el espectro obtenido mediante análisis matemático valida la herramienta para la identificación de sustancias en mezclas heterogéneas.

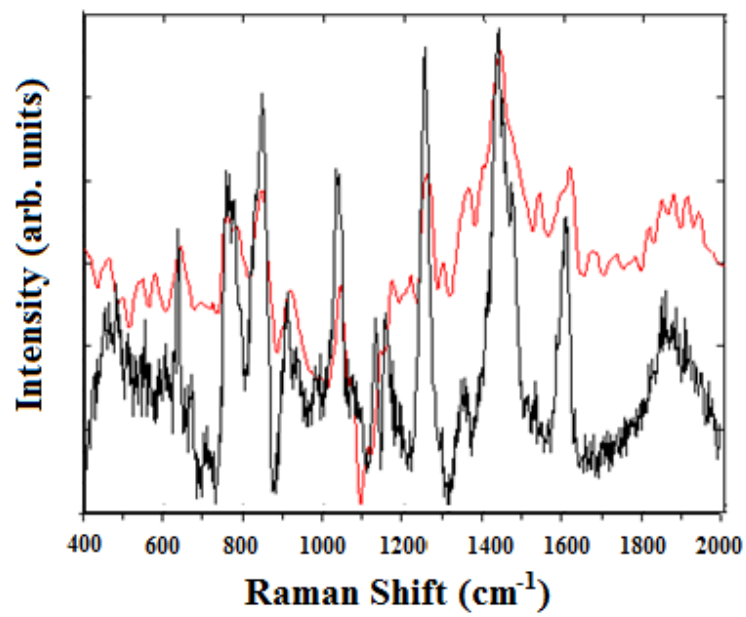


Fig. 4.57: Espectro obtenido mediante regresión lineal y directamente del epóxico

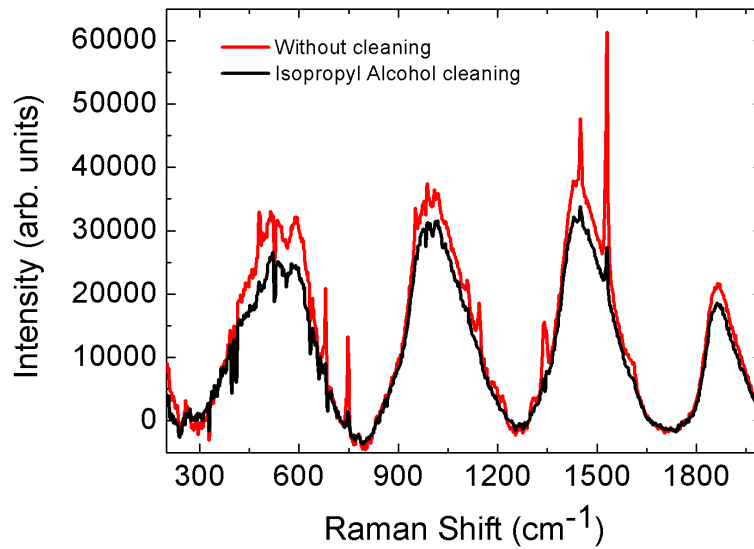


Fig. 4.58: Diferentes tableros

#### *Espectros del PCB ( Printed Circuit Board)*

Al colocar el epóxico sobre el oro, se extiende un poco de sustancia fuera de la región  $P$ , nombrada en el análisis como región  $F$ , la cual puede invadir la circuitería que le rodea y provocar desperfectos en las funciones eléctricas del dispositivo. Ver Figura 4.55.

Una de las hipótesis sugiere que la contaminación por el ambiente en la superficie influye en el sudado del epóxico sobre el tablero. Por ello, se obtienen los espectros de dos regiones de interés sobre el tablero de Au, se presentan los espectros en los que no se dio limpieza con alcohol al tablero previo a la deposición del epóxico.

Puede notarse en la Figura 4.58 como las amplitudes de los picos de los espectros sin lavado son más intensas e incluso aparecen unos picos adicionales.

En la Figura 4.59 se puede apreciar que el corrimiento de la sustancia epóxica a lo largo del metal es mayor que las fotografías que se observan en la Figura 4.60 (se efectuó lavado). Así se comprueba la hipótesis de que a contaminación superficial influye considerablemente en la incorporación de la sustancia sobre el tablero y en la adhesión del dado.

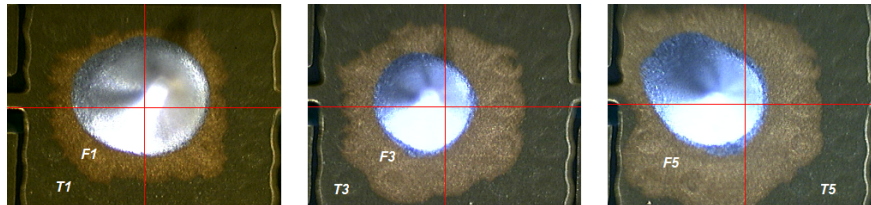


Fig. 4.59: Fotografías del tablero cuando no fue sometido a lavado.

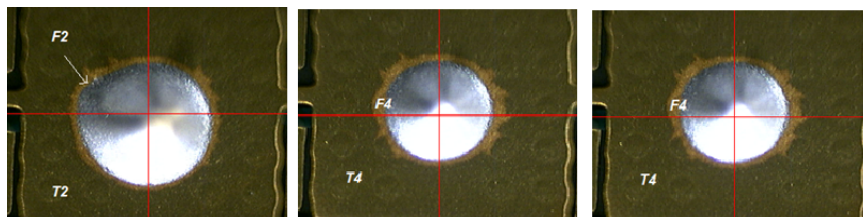


Fig. 4.60: Fotografías del tablero cuando fue sometido a lavado.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La hipótesis planteada en esta investigación fue comprobada con los resultados obtenidos. En efecto, las espectroscopías elipsométrica, infrarroja y Raman proporcionan información de las propiedades de las capas delgadas con una alta confiabilidad corroborada por técnicas como TEM y XPS, de ésta manera se puede tener certeza de que la información estructural y composicional obtenida puede reportarse y aplicarse en futuras investigaciones y para optimización de estructuras MOS con nuevo diseño para aplicaciones específicas. Sin embargo, algunas limitaciones técnicas se encontraron en el equipo Raman, pero se hacen las recomendaciones para aprovechar el potencial y herramientas de la técnica.

- Se fabricaron las estructuras MOS, antes de ser metalizadas se sometieron a procesos de recocido para la formación de nanopartículas, se reportaron las mediciones obtenidas bajo diferentes técnicas y se correlacionaron las propiedades con los procesos de fabricación.

A través de la espectroscopía Infrarroja se reportaron los corrimientos en la longitud de onda de absorción debida a los modos de vibración del enlace Si-O, el proceso de recocido se proyecta en un desplazamiento de la posición del pico hacia el lado más energético, dependiendo de la composición química de la capa  $SiO_x$ . Se estudio el efecto de recocido térmico y se comprobó que un recocido a  $1000^\circ C$  por 60 min tiene como resultado separación de fases y formación de una matriz de óxido de silicio estequiométrico.

- Con la técnica XPS se mostró el ambiente químico en la superficie de la capa de óxido subestequiométrico ( $SiO_x$ ), reportándose los cuatro picos gaussianos que corresponden a los diferentes estados de oxidación, obtenidos mediante la deconvolución del espectro. Se demostró con la técnica la segregación de los nanocristales cuando la muestra se expone a un

proceso de recocido a  $1000^{\circ}\text{C}$  por 60 min en ambiente de nitrógeno, y que la matriz amorfa resulta en óxido estequiométrico. También a través del espectro XPS de la muestra recocida en ambiente oxidante se comprueba la formación de una región superficial en la capa  $\text{SiO}_x$  libre de nanocristales con composición  $\text{SiO}_2$ . El resultado obtenido indica que aplicando un proceso de recocido de doble etapa se pueden formar nanocristales en el dieléctrico de compuerta así como la barrera de  $\text{SiO}_2$  la cual separa los nanocristales de la compuerta de control. Los resultados obtenidos por XPS son muy congruentes con los de microscopía TEM.

- La experiencia técnica en XPS y el tiempo requeridos para realizar un buen perfil de profundidad en la estructura no favorecieron la obtención de resultados, ni por resolución angular o erosión iónica. Los parámetros más críticos en el caso de erosión iónica es la energía de los iones que puede alterar químicamente la estructura, y encontrar una tasa de erosión óptima. En el caso de resolución angular, la experiencia en la geometría del sistema (fuente, posición de la muestra, analizador) puede rendir en espectros informativos; en este caso los grados de libertad del sistema y lo crítico de la alineación debe ser estudiado e investigado para mediciones confiables.

- Se obtuvieron espectros Auger de las estructuras para comparar cualitativamente las firmas, esto aprovechando que las muestras ya se encontraban en la cámara para hacer el estudio XPS. De forma general puede notarse que las firmas son diferentes de acuerdo al ambiente de recocido. Un planteamiento de investigación adecuado puede hacerse a futuro para aprovechar la técnica y mediante tratamiento estadístico hacer inferencia en el ambiente químico de la superficie de la estructura.

- Se obtuvo la topografía de las estructuras antes y después de ser metalizadas por Microscopía de Fuerza Atómica para determinar la rugosidad, parámetro relevante en la calidad de interfaz óxido-metal y en la reflexión difusa.

- La técnica TEM es directa y muy informativa para determinar el grosor de las capas,

así como información de la estructura de las muestras multicapa estudiadas. Se observaron claramente los nanocristales cuando la estructura se recose a  $1000^{\circ}C$ , el estado amorfo de la matriz de óxido y la formación de una película  $SiO_2$  cuando el ambiente de recocido es oxidante.

Con análisis EDS localizado, se obtuvo la concentración de los agentes químicos a través de la estructura de manera puntual o en un área determinada. Así además de visualizar las capas por contraste Z también se tiene un mapa químico a partir del cual se pueden inferir los grosores y la uniformidad de las concentraciones de silicio y oxígeno en las capas. La información aportada es relevante en el análisis de la dinámica y migración de los átomos después del proceso de recocido.

- A través de elipsometría se obtuvieron los grosores de las capas, constantes ópticas y el porcentaje de inhomogeneidad de las estructuras estudiadas. El enfoque principal de la investigación era determinar el potencial de la técnica para obtener información confiable de las propiedades de los materiales nanoestructurados. En el documento de tesis se reportan los grosores de las capas obtenidas de los modelos que para el caso de los materiales  $SiO_{1,15}$  son muy congruentes con los datos que se tienen de TEM. Las constantes ópticas son razonables de acuerdo a las constantes ópticas reportadas para el  $SiO_2$  y el  $Si$ . Los mejores ajustes de las capas con nanopartículas se lograron empleando B-Spline, que es útil cuando el material es absorbente.

Para el caso de las capas  $SiO_{1,3}$  se obtuvieron valores congruentes de los grosores de la estructura excepto para la capa de óxido térmico cuyo valor se encontraba alejado del valor esperado u observado en TEM. El instrumento cuenta con un número de herramientas considerable para determinar otras propiedades de la muestra, el potencial de la técnica para estudiar las estructuras es un trabajo de investigación abierto.

- Para continuar con el análisis químico se realizó la caracterización por espectroscopía Raman. Sin embargo, la técnica convencional sólo arrojó información de las interacciones con el sustrato y de la película de silicio amorfo. La instrumentación del equipo no cuenta

con el diseño requerido para el estudio químico de capas delgadas nanoestructuradas.

En el caso de los estudios de materiales heterogéneos no uniformes (heterouniones en semiconductores) o capas delgadas es vital un manejo de Raman localizado, incremento de la señal Raman de la superficie, la resolución, la profundidad de foco en escalas nanométricas. Por ello, las combinaciones de técnicas resultan ser prometedoras si se busca obtener mayor información sobre la composición estructural de los materiales, a nivel nano entre ellas destacan: microraman, *confocal*, *enhanced*, AFM.

- Se analizó el comportamiento eléctrico de las estructuras, mediante las curvas C-V e I-V. Se observó que en la exposición a la luz visible, UV e infrarroja, se generan pares electrón-hueco que recae en una corriente de saturación mayor debido al incremento de portadoras minoritarias fotogenerados. Para aquellas muestras en las que se tiene un óxido térmico los voltajes de compuerta necesarios para la conducción son mayores esto debido a las buenas propiedades dieléctricas del óxido.

- Además se reportaron las capacidades de las técnicas utilizadas en este proyecto para resolver problemas de la industria microelectrónica actual, o bien, de hacer propuestas para la mejora de los procesos. Para ello se realizó una caracterización de los tableros de PCB y de los epóxicos, se demuestra que las herramientas de Regresión son altamente aplicables en el estudio de materiales heterogéneos y se reportan sustancias adicionales en los tableros que no han pasado por un lavado adecuado.

- Así en esta investigación se demostró el potencial de cada una de las técnicas para caracterizar las estructuras MOS multicapa con nanopartículas en la compuerta.. Y abre campo a trabajo futuro relacionado con identificar aún más bondades de las técnicas para definir cuantitativamente y cualitativamente más parámetros de las estructuras.

## Bibliografía

- [1] Colección, La ciencia desde México, del fondo de la cultura económica, México, 1988.
- [2] Brayan Bunch, The history of science and technology, Scientific Publishing Inc, 2004.
- [3] Steven T. Walsha, Robert L. Boylan, Chris McDermott, Al Paulson, The semiconductor silicon industry roadmap: Epochs driven by the dynamics between disruptive technologies and core competencies, Elsevier, Technological Forecasting and Social Change 72 (2005) 213236.
- [4] International technology roadmap for semiconductors, 2011 edition, executive summary.
- [5] David K. Su, An IC for Linearizing RF Power Amplifiers Using Envelope Elimination and Restoration, IEEE JOURNAL OF SOLID-STATE CIRCUITS, VOL. 33, NO. 12, DECEMBER 1998.
- [6] Douglas W. Cooper (1986) Particulate Contamination and Microelectronics Manufacturing: An Introduction, Aerosol Science and Technology, 5:3, 287-299, DOI: 10.1080/02786828608959094
- [7] Richard C. Jaeger, Introduction to microelectronic fabrication, Prentice Hall, Second edition, 2002.
- [8] [http : //www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2014/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/)
- [9] Hiroyuki Fujiwara, "Spectroscopic Ellipsometry, Principles and applications", Japanese Edition, Copyright 2003, ISBN 4 621 07253 6

- 
- [10] Nicolae Tomozeiu (2011). Silicon Oxide (SiO<sub>2</sub>): a Challenging Material for Optoelectronics, Optoelectronics - Materials and Techniques, Prof. P. Predeep (Ed.), ISBN: 978-953-307-276-0, InTech,
- [11] D. Nesheva, N. Nedev, M. Curiel, V. Dzhurkov, A. Arias, E. Manolov, D. Mateos, B. Valdez, I. Bineva, and R. Herrera, "Application of Metal-Oxide-Semiconductor structures containing silicon nanocrystals in radiation dosimetry", *Open Phys.* 2015; 13:6371.
- [12] Ma. Concepción Arenas-Arrocena, Marina Vega-Gonzalez, Omar Martinez and Oscar H. Salinas-Aviles (2011). Nanocrystalline Porous Silicon: Structural, Optical, Electrical and Photovoltaic Properties, Crystalline Silicon - Properties and Uses, Prof. Sukumar Basu (Ed.), ISBN: 978-953-307-587-7, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/crystalline-silicon-properties-and-uses/nanocrystalline-porous-silicon-structural-optical-electrical-and-photovoltaic-properties>
- [13] Laetitia Rolland, "Roughness and chemistry of silicon and polysilicon surfaces etched in high-density plasma: XPS, AFM and ellipsometry analysis", Elsevier, *Applied Surface Science* 164 2000. 147155.
- [14] W. Zhang, *Photoemission Spectroscopy on High Temperature Superconductor*, Springer Theses, DOI 10.1007/978-3-642-32472-72, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013
- [15] F.J. Himpsel, "Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface", *Physical Review*, Volume 38, Number 9, 15 september 1998.
- [16] D. Ronnow, "Surface roughness effects in ellipsometry: comparison of truncated sphere and effective medium models", *Optical Materials* 4 ( 1995 ) 815-821, Elsevier.
- [17] P. Petrik, "Comparative study of surface roughness measured on polysilicon using spectroscopic ellipsometry and atomic force microscopy", *Thin Solid Films* 315 1998. 186191, Elsevier.

- 
- [18] S.M.Sze-Kwon K. Ng, Physics of semiconductor devices, Wiley-Interscience, Third edition, 2007
- [19] By Felix Kling (Own work) CC BY-SA 3.0
- [20] Pn-junction-equilibrium-graphs- by TheNoise at the English language Wikipedia. Licensed under CC BY-SA 3.0 via Wikimedia Commons
- [21] MOSFET Structure- by Brews ohare - Own work. Licensed under CC BY-SA 3.0 via Wikimedia Commons
- [22] Bernard Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and applications, VCH Verlagsgesellschaft, ISBN 3-527-26446-9, 1995.
- [23] Giordano Bruno, Classical theory of Rayleigh and Raman Scattering, John Wiley and sons Ltd. ISMN: 0-471-49028-8
- [24] Harland G. Tompkins, Handbook of ellipsometry, Springer, ISBN: 3-540-22293-6 , 2005.
- [25] Luc Levesque (2011). Propagation of Electromagnetic Waves in Thin Dielectric and Metallic Films, Electromagnetic Waves, Prof. Vitaliy Zhurbenko (Ed.), ISBN: 978-953-307-304-0, InTech,
- [26] John A. Woollam, Overview of variable angle spectroscopic ellipsometer (VASE), basic theory and applications, Society of photo-optical Instrumentation Engineers, 1999.
- [27] Siegfried Hofmann, Auger-and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science, Springer Series in Surface Sciences, ISBN 978-3-642-27380-3, 2013
- [28] Scheme TEM en-by Gringer (talk) - Commons: Scheme TEM en.png. Licensed under CC BY-SA 3.0 via Wikimedia Commons
- [29] Miguel Avalos Borja, Israel Gradilla, Qué es y para que sirve un espectrómetro de rayos X, Divulgare, junio-agosto de 1993

- 
- [30] E.H. Nicollian, J.R. Brews, MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology, A Wiley-Interscience publication, John Wiley and Sons, Inc, 1982, ISBN 0-471-08500-6
- [31] D. Nesheva, N. Nedev, Z. Levi, R. Brggemann, E. Manolov, K. Kirilov, and S.Meier, *Semicond. Sci. Tech.* 23, 045015 (2008).
- [32] D. Nesheva, N. Nedev, E. Manolov, I. Bineva, H. Hofmeister, *J. Phys. Chem. Solids* 68, p. 725 (2007).
- [33] Roushdey Salh (2011). Silicon nanocluster in silicon dioxide: Cathodoluminescence, energy dispersive X-ray analysis and infrared spectroscopy studies, *Crystalline Silicon - Properties and Uses*, Prof. Sukumar Basu (Ed.), ISBN: 978-953-307-587-7, In-Tech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/crystalline-siliconproperties-and-uses/silicon-nanocluster-in-silicon-dioxide-cathodoluminescence-energy-dispersive-x-rayanalysis-and-infr>.
- [34] Yu. N. Novikov and V. A. Gritsenko, *J. Appl. Phys.* 110, 014107 (2011).
- [35] M. Curiel, N. Nedev, D. Nesheva, J. Soares, R. Haasch, M. Sardela, B. Valdez, B.Sankaran, E. Manolov, I. Bineva, and I. Petrov, *Mat. Sci. Eng. B* 174, 132 (2010).
- [36] B. Garrido, Reconstruction of the SiO<sub>2</sub> structure damaged by low-energy Ar-implanted ions, *J. Appl. Phys.* 81 (1), 1 January 1997 0021-8979/97/.
- [37] C.D. Wagner, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Reference book on standard data, Perkin-Elmer corporation, 1979
- [38] Manual, Specs, Useful information and facts about the practice of sputtering.
- [39] Catherine Charles, Noise filtering and deconvolution of XPS data by wavelets and Fourier transform, *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS Surf. Interface Anal.* 2004; 36: 7180

- 
- [40] G. K. Pribil, Dielectric function of thin metal films by combined in situ transmission ellipsometry and intensity measurements, *Thin Solid Films* 455 456 (2004) 443449, Elsevier.
- [41] James N. Hilfiker, Survey of methods to characterize thin absorbing films with Spectroscopic Ellipsometry, *Thin Solid Films* 516 (2008) 79797989, Elsevier.
- [42] Elisabet Xifré Pérez, DESIGN, FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF POROUS SILICON MULTILAYER OPTICAL DEVICES, ISBN:978-84-691-0362-3 /DL: T.2181-2007.
- [43] H. Tompkins, WVASE32 Software training Manual, 2006 J.A. Woollam Co. Inc.
- [44] Andrea Edit Pap, Optical properties of porous silicon. Part III: Comparison of experimental and theoretical results, *Optical Materials*, Elsevier, 2005
- [45] John A. Woollam, Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry in the Vacuum Ultraviolet, *SPIE Proceedings* (July 2000)
- [46] Manual, Raman Station 400 and 400F technical specifications.
- [47] Neil Overall, Depth profiling with confocal Raman microscopy, *Spectroscopy* 19(10), October 2004.
- [48] Richard L. McCreery, "Photometric standars for Raman Spectroscopy", *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2002.
- [49] N.Nedev, Influence of the a-Si:H interfacial region defects on the quasi-static capacitance of Metal/c-Si/SiO<sub>2</sub>/a-Si:H structures, *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS* Vol. 9, No. 2, February 2007, p. 352 - 354.
- [50] Franco Gaspari, Optoelectronic Properties of Amorphous Silicon the Role of Hydrogen: From Experiment to Modeling, *Materials and Techniques*, Prof. P. Predeep (Ed.), ISBN: 978-953-307-276-0, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/optoelectronics-materials-andtechniques/>

---

optoelectronic-properties-of-amorphous-silicon-the-role-of-hydrogen-from-experiment-to-modeling

- [51] P.G. Spizzirri, Nano-Raman spectroscopy of silicon surfaces , arXiv:1002.2692 [cond-mat.mtrl-sci], 2010.
- [52] M. Curiel, N. Nedev, D. Nesheva, J. Soares, R. Haasch, M. Sardela, B. Valdez, B. Sankaran, E. Manolov, I. Bineva, and I. Petrov, *Mat. Sci. Eng. B* 174, 132 (2010).
- [53] A. Arias, N. Nedev, M. Curiel, D. Nesheva, E. Manolov, B. Valdez, D. Mateos, O. Contreras, O. Raymond and J. M. Siqueiros, *Advanced Materials Research* 976, 129 (2014).