FACULTAD DE FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA ATÓMICA, MOLECULAR Y NUCLEAR

CENTRO NACIONAL DE ACELERADORES
INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE SEVILLA

CAPAS FINAS DE ÓXIDOS MIXTOS Zr-Si-O: CARACTERIZACIÓN, PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS

Memoria presentada por
Lcdo. Francisco Javier Ferrer Fernández
para optar al grado de
Doctor por la Universidad de Sevilla

Directores
Dr. Francisco Yubero Valencia
Dr. Francisco Javier García López
Sevilla, 2007

ÍNDICE

Índice i

Capítulo 1. Generalidades. 3

1.1. Introducción 5
1.2. Control de propiedades (eléctricas/ópticas) a través del control de las características (composición, microestructura, etc.) en capas finas 6
1.3. Antecedentes de capas finas de SiO_2, ZrO_2 y $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con aplicaciones ópticas y electrónicas 7
1.4. Enumeración de objetivos de la tesis 9
1.5. Descripción del contenido de la tesis 11

Capítulo 2. Aproximación experimental I: Método de deposición 15

2.1. Métodos de deposición de capas finas de óxidos mixtos Zr-Si-O: antecedentes 17
Elección del método de deposición: 19
2.2. Generalidades sobre metodología de deposición IBICVD 19
2.3. Sistema experimental IBICVD 21
2.4. Tipos de muestras fabricadas 25

Capítulo 3. Aproximación experimental II: Breve descripción de las técnicas de análisis 29

3.1. Caracterización elemental 31
3.1.1. Determinación de los perfiles de concentración en profundidad: Técnicas IBA 31
Medida de hidrógeno en láminas delgadas 37
3.1.2 Determinación estequiométrica en superficie 43
3.2. Caracterización química 43
3.3. Morfología 44
3.4. Propiedades ópticas 45
3.4.1. Espectrometría de UV-vis Transmisión 46
3.4.2. Espectrometría de Reflectancia 48
3.4.3. Elipsometría 50
3.4.4. Espectroscopia REELS 50
3.5. Propiedades eléctricas 51
3.5.1. Campo de ruptura de dieléctrico 52
3.5.2. Permitividad dieléctrica 54

Capítulo 4. Caracterización de las capas finas $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas por IBICVD a tempertura ambiente 63

4.1. Introducción 65
4.2. Capas SiO_2 preparadas por IBICVD a temperatura ambiente 66
4.2.1. Morfología 66
4.2.2. Caracterización química 68
4.2.3. Caracterización atómica elemental 69
4.2.4. Efecto del recocido 73
4.3. Capas ZrO_2 preparadas por IBICVD a temperatura ambiente. 75
4.3.1. Morfología. 75
4.3.2. Caracterización química. 76
4.3.3. Caracterización atómica elemental 79
4.3.4. Efecto de recocido 84
4.4. Capas mixtas $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas por IBICVD a temperatura ambiente 87
4.4.1. Morfología 87
4.4.2. Caracterización química 88
4.4.3. Caracterización atómica elemental 96
4.4.4. Efecto del recocido 104
4.5. Densidad de las capas $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas por IBICVD 108
4.6. Discusión 113
4.6.1. Capacidad de los iones para descomponer los precursores en superficie: efectos balísticos 113
4.6.2. Presencia de grupos carboxílicos en las láminas 115
4.6.3. Incorporación de Ar a las láminas 116
4.7. Resumen de resultados 116

Capítulo 5. Propiedades ópticas de las capas finas $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas por IBICVD a tempertura ambiente 121

5.1. Antecedentes 123
5.2. Índice de refracción n en el UV-Vis 124
5.2.1. Efecto del sustrato 125
5.2.2. Efecto de la estequiometría 128
5.2.3. Efecto de la densidad 133
5.2.4. Efecto del contenido de impurezas 133
5.2.5. Correlación del índice de refracción con las teorías de medio efectivo 135
5.2.6. Polarizabilidad electrónica: correlación con parámetros Auger 138
5.3. Banda de energía prohibida 142
Efecto del contenido de las impurezas en la energía de la banda prohibida. 147
5.4. Índice de refracción y coeficiente de absorción en el rango 5-90 eV (REELS) 148
5.4.1. Índice de refracción 150
5.4.2. Coeficiente de extinción 151
5.5. Resumen de resultados 153

Capítulo 6. Propiedades eléctricas de las capas finas $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas por IBICVD a tempertura ambiente 157

6.1. Introducción 159
6.2. Antecedentes 159
6.3. Característica C-V del sistema MOS 161
6.3.1. Permitividad (κ) 162
6.3.2. Discusión 169
6.3.3. Densidad de trampas en las películas de óxido 171
6.3.4. Densidad de trampas en la intercara 175
6.4. Característica I-V de las películas 181
6.4.1. Campo de ruptura dieléctrica de las capas $Zr_xSi_{1-x}O_2$ 184
6.4.2. Corrientes de fuga 189
6.5. Resumen de resultados 195

Capítulo 7. Resumen de logros obtenidos 199

7.1. Técnicas experimentales 201
7.2. Capas finas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas por IBICVD a temperatura ambiente 201
7.2.1. Caracterización morfológica, elemental y química 201
7.2.2. Caracterización óptica 203
7.2.3. Caracterización eléctrica 204

Bibliografía 207

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1. Introducción

En los últimos 40 años, campos tales como la electrónica (transistores, microprocesadores, dispositivos de memoria), la óptica (filtros, recubrimientos antirreflectantes, …), la mecánica (recubrimientos duros, protectores, lubricantes,…), el aprovechamiento y conversión de energía (células fotovoltaicas y fototérmicas, celdas de combustible), la sensórica o el almacenamiento de información (recubrimientos magnéticos) han experimentado un progreso espectacular gracias al desarrollo de muy diversas tecnologías relacionadas con la preparación de capas finas (Chopra. Thin Film Device Applications (1983)).

Los distintos métodos de preparación de capas finas pueden dividirse en métodos "húmedos", en los que las preparaciones hacen uso de medios líquidos (métodos sol-gel, sedimentación de suspensiones en una disolución, electrodeposición usando electrolitos líquidos) y métodos "secos" de deposición desde fase vapor. Estos últimos se suelen dividir a su vez en métodos físicos (Physical Vapor Deposition, con acrónimo PVD, en inglés) y químicos (Chemical Vapor Deposition, CVD) dependiendo de la naturaleza en que se encuentra el material que va formando la capa fina y es incorporado a la misma (Maissel. Handbook of Thin Film Technology (1970)). El método a usar a la hora de preparar una capa fina particular depende de la naturaleza química y microestructura de la capa deseada, de la aplicación para la cual vaya a ser usada o del dispositivo donde vaya a ser implementada, de manera que criterios de espesor, calidad química, morfológica, compacidad, tamaño, compatibilidad con el resto de los materiales del dispositivo, etc. jugarán un papel determinante en la elección del método de deposición en cada caso particular.

En el caso particular en que interese la fabricación de capas finas muy compactas, suele ser necesario un aporte extra de energía a la superficie de la capa que va creciendo para facilitar la movilidad de los átomos o moléculas que se van incorporando a la capa y así rellenar los huecos que, si no, irían quedando atrás induciendo una cierta porosidad en la capa. El método tradicional para preparar capas compactas es el incremento de la temperatura de deposición. Sin embargo, existen estrategias alternativas con las cuales se consiguen también capas finas de altas densidades. Una de estas estrategias consiste en asistir deposiciones con plasmas o con haces de iones (Ion Beam Assisted Deposition, IBAD) (González-Elipe. "Low energy ion assisted film growth". (2002)). En este último caso la energía de los iones utilizados varía desde algunas decenas hasta varios cientos de eV, siendo dichos valores suficientes para suministrar la transferencia de momento para activar la movilidad de las especies en la superficie. En este punto, cabe resaltar que la energía de ligadura de los

átomos en el estado sólido es del orden de pocos eV y la energía térmica que los átomos en el estado sólido pueden alcanzar es del orden de KT, como mucho de décimas de eV, siendo K la constante de Boltzman y T la temperatura. Por estos motivos cabe resaltar que IBAD permite la fabricación de capas compactas a temperatura ambiente.

1.2. Control de propiedades (eléctricas/ópticas) a través del control de las características (composición, microestructura, etc.) en capas finas

En óxidos simples es posible controlar el índice de refracción de una lámina a través del control de su microestructura. El control de la microestructura en capas ópticas es un tema clásico, ya que el índice de refracción de las mismas depende directamente de su grado de porosidad al deberse considerar que aquél es un promedio del índice de refracción intrínseco del material que constituye la capa y del índice del aire/agua de condensación que llena los poros (Álvarez-Herrero TSF (1999)). Si queremos que las condiciones atmosféricas (distinto grado de llenado de poros con agua) no tengan influencia sobre el índice de refracción de las láminas, será necesario que éstas sean compactas. De esta manera lograremos el mayor y más estable índice de refracción para una composición dada.

La microestructura influye también en las propiedades eléctricas de la capa. Del mismo modo que la presencia de poros disminuye el índice de refracción, disminuye también la constante dieléctrica al aparecer distintos materiales dieléctricos (aire/agua y el material intrínseco). Además, en general, se buscarán capas amorfas de dieléctrico para prevenir la introducción tanto de defectos como de fronteras de grano y dislocaciones en las que el campo eléctrico se focaliza y genera la ruptura de dieléctrico (Wilk JAP (2001), Stoneham JNCS (2002)).

A priori, cabe esperar que tanto el índice de refracción como la energía de la banda prohibida de los óxidos mixtos $M_xN_{1-x}O_2$ varíen entre aquéllos correspondientes a los casos extremos MO_2 y NO_2. Así ha sido probado ya por diversos autores en el caso del $Zr_xSi_{1-x}O_2$ (Feldman JVSTA (1986), Zhan JNCS (1999), Luna-Moreno OM (2002)). Del mismo modo, la permitividad de óxidos mixtos también se encontraría entre los casos extremos de los óxidos puros. Podremos, entonces, variar a voluntad tanto el índice de refracción y la energía de la banda prohibida como la permitividad de las láminas delgadas sintetizadas sin más que controlar la relación entre los distintos metales del óxido mixto formado. Este hecho resulta de una gran importancia práctica puesto que será posible obtener materiales con valores de índice de refracción, energía de la banda prohibida y permitividad que no son posibles para óxidos puros.

1.3. Antecedentes de capas finas de SiO_2, ZrO_2 y $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con aplicaciones ópticas y electrónicas

En los últimos años son numerosos los estudios que distintos autores han realizado sobre láminas delgadas de SiO_2 y ZrO_2. Para el SiO_2 se han estudiado sus propiedades ópticas (índice de refracción, energía de la banda prohibida, etc.) relacionando éstas con su microestructura y los distintos métodos de deposición utilizados (Barranco TSF (2001), Barranco JVSTA (2004), Bekthi CT (2004), Liu SCT (2005), Pfuch SCT (2006)). En otros casos se han estudiado las propiedades eléctricas de las láminas, especialmente la permitividad, el campo de ruptura de dieléctrico y mecanismos de conducción así como la influencia de distintos parámetros en estas magnitudes (Afanas'ev APL (2001), Bai JVSTB (2003), Mandracci TSF (2003), Porti SS (2003), Bai JVSTB (2004), Porti ME (2004), Sánchez MR (2004), Shishiyanu EA (2004), Porti IEEE TNS (2005), Nakagawa PB (2006)). Otros autores estudian la microestructura, morfología, mecanismo de crecimiento o composición para un determinado método de preparación (Matsutani NIMB (2003), Barranco CVD (2004), Matsutani SCT (2004), Yanguas-Gil SCT (2005)). También se ha estudiado su aplicación como membrana de gases (Koros JMS (1995), Cot. SSS 2 (2000)).

En el caso del ZrO_2 la mayoría de los trabajos publicados estudian las propiedades eléctricas (permitividad, campo de ruptura de dieléctrico y mecanismos de conducción) alentados por la posibilidad de encontrar un sustituto al SiO_2 como dieléctrico de dispositivos MOS (Metal Óxido Semiconductor) (Chang APL (2001), Afanas'ev APL (2001), Yu APA (2002), Cho APL (2002), Harasek JVSTA (2003), Chim JAP (2003), Putkonen CVD (2003), Fulton JAP (2004), Huang JVSTB (2004), Ishii JAP (2004), Kim ASS (2004), Maiti SEE (2004), Nam CVD (2004), Niinistö JAP (2004), Ramathan APL (2004), Reyna-García JMSME (2004), Yamaguchi IEEE TED (2004), Huang JVSTB (2005), Jeon JVSTA (2005), Jeong TSF (2005), Lao JVSTA (2005), Sayan APL (2005), Wang MR (2005), Wang JES (2005), Zhao PRB (2005), Maiti JMSME (2006), Aberman ME (2006), Bera TSF (2006), Sandell APL (2006), Cho JVSTA (2006), Thomas CVD (2006), Patil CVD (2006)). En otros casos el estudio se basa en las propiedades ópticas, y particularmente en el índice de refracción (Liu ASS (2002), Reyna-García JMSME (2004), Chang TSF (2005), Cueto MC (2005), He Nanot (2005), Zhang JVSTA (2005), Aarik ASS (2006), Ehrhart TSF (2006)). Otros artículos se centran exclusivamente en la microestructura o morfología (Brenier TSF (2001), Holgado TSF (2001), Ji SCT (2001), Harasek TSF (2002), Holgado NIMB (2002), Bonera JNCS (2003), Qi TSF (2003)), la estabilidad térmica (Wu JCG (2003), Zeman JAP (2006)), propiedades mecánicas (Holgado SCT (2002), Shao TSF (2003)) o sus aplicaciones como sensor electroquímico (Zhang ML (2006)). Anteriormente también se han estudiado en profundidad las aplicaciones de ZrO_2 como barrera

térmica (Cao JACS (1993)) y como electrolito sólido en celdas de combustible (Bastianini JPIV (1995)).

En los últimos años el estudio de compuestos de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ ha adquirido una gran relevancia tanto desde el punto de vista óptico como desde el punto de vista de la microelectrónica.

En el campo de la óptica la fabricación de películas delgadas con índice de refracción ajustable ha adquirido gran importancia. Desde el punto de vista óptico resulta interesante el estudio de los materiales compuestos ya que éstos presentarán propiedades físicas variables según la composición de los mismos. La elección de estos dos óxidos queda plenamente justificada por el hecho de que de cada uno de ellos ha sido ampliamente estudiado hasta ahora por separado por sus aplicaciones en técnicas de generación y transmisión (polarizadores, espejos y recubrimientos antirreflectantes para dispositivos pasivos, filtros de interferencia) de haces láser en el rango desde el ultravioleta (10-380 nm) hasta el infrarrojo cercano (780-2500 nm) (Ciosek AOTF II (2005)). A priori, las láminas delgadas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ deben barrer un amplio rango de valores de índice de refracción entre los valores que se adquieren en los dos extremos. Éstos, para una longitud de onda de 550 nm, son 1.45-1.55 para el SiO_2 (Summers SST (1983), Van de Ven SST (1981), Joyce TSF (1967)), y 2.20 para el ZrO_2 (Ghanashyam TSF (1992)). En las aplicaciones, ópticas el hecho de conseguir un borde de absorción para longitudes de onda menores puede suponer una ventaja.

Resultaría particularmente interesante el uso de estas láminas para la fabricación de guías de onda ópticas) ya que en éstas se necesita un índice de refracción muy preciso, un control exacto del espesor de la guía de onda, baja absorción a la longitud de onda de excitación y una mínima dispersión debida a los defectos para poder alcanzar pérdidas totales muy bajas (Martin JMS (1986)). Otra de las aplicaciones ópticas de las láminas estudiadas es la fotolitografía, y más concretamente las máscaras de desplazamiento de fase de alta transmitancia (phase shift mask, PSM) para rango de longitudes de onda hasta el ultravioleta profundo (Lai TSF (2006)).

El escalado lateral de los dispositivos MOS a menos de 100 nm requiere también un escalado en espesor. Para el caso del SiO_2, que es el aislante utilizado en la actualidad en la industria microelectrónica, encontramos un límite al espesor en 20 Å. Para espesores menores que éste, las corrientes de fuga entre el metal y el semiconductor resultan ser excesivamente altas debido al efecto túnel, siendo además complicado sintetizar materiales uniformes de ese espesor (Nam CVD (2004)). Es, por lo tanto, necesario encontrar un material que pueda servir como sustituto del SiO_2. En principio, los materiales con alta permitividad κ, permiten obtener un capacitor con

propiedades semejantes a las del SiO_2, pero manteniendo espesores físicos más altos, y por tanto, menor probabilidad de corrientes de fuga entre el metal y el semiconductor por efecto túnel (Wilk JAP (2001)). Estos dieléctricos incluyen Ta_2O_5 (Kizilyalli IEEE EDL (1998), Park IEEE EDL (1998)), TiO_2 (Campbell IEEE TED (1997)), $SrTiO_3$ (McKee PRL (1998)), Al_2O_3 (Manchanda IEEE EDM (1998)) HfO_2 (Kang IEEE EDL (2000)) y Hf–Si–O (Lucovsky SS (2004), Vainonen-Ahl CMS (2003)) que tienen valores de la permitividad desde 10 hasta 80, pero no son térmicamente estables en contacto directo con el Si (Alers APL (1998)) excepto el Al_2O_3 que es compatible con el procesado del Si, pero tiene una permitividad baja (κ =10). En este sentido, el ZrO_2 se presenta como un buen candidato ya que su permitividad tiene un valor de 15-32 (Kuo TSF (2002), Shappir IEEE TED (1986), Yu ASS (2002), Zhao PRB (2005)). Sin embargo, el ZrO_2 cristaliza a baja temperatura y la heterointercara formada entre el Si del sustrato y el ZrO_2 podría degradar la movilidad de los electrones en el canal del transistor.

Con el objeto de evitar, o al menos minimizar, las reacciones entre el sustrato y la capa de alto κ, se han llevado ha cabo diferentes intentos en los que entre el material de alta permitividad y el Si del sustrato se crece una intercara de oxinitruros que sirve de barrera. Esta estructura supone el apilamiento de dos dieléctricos en serie, lo que rebaja la permitividad total del sistema. Además, cualquier intercara entre dieléctricos puede ser también una fuente de atrapamiento de carga eléctrica. Para evitar el uso de una intercara de dieléctrico, se deben tener en cuenta los factores termodinámicos a la hora de escoger el material adecuado. El diagrama de fases del sistema Zr–Si–O (Wang JAP (1988)) predice que tanto el ZrO_2 como los compuestos $ZrSiO_4$, serán estables en contacto con Si. Los sistemas ternarios M–Si–O (M=Ta o Ti) son inestables a la formación de SiO_2 o M_xSi_y cuando se ponen en contacto directo con el Si (Beyers JAP (1984)). Esta situación daría lugar a dos dieléctricos en serie, lo que reduciría el valor total de permitividad deseado.

1.4. Enumeración de objetivos de la tesis

Los objetivos de este trabajo han sido los siguientes:

1.- Fabricación de láminas delgadas de óxidos mixtos de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ a temperatura ambiente utilizando la técnica Deposición química en fase vapor inducida por haces de iones (IBICVD, Ion Beam Induced Chemical Vapour Deposition).

Esta técnica ya ha sido utilizada en nuestro grupo de trabajo para la síntesis de óxidos simples de FeO_3 (Yubero AM (2000)), de SiO_2 (Barranco TSF (2001), Barranco

SCT (2001)), de TiO_2 (Räth NIMB (2003), Gracia TSF (2003)), de ZrO_2 (Holgado NIMB (2002), Holgado SCT (2002)), de ZnO (Espinós, resultados no publicados) y mixtos de $Ti_xSi_{1-x}O_2$ (Gracia SIA (2006), Gracia TSF (2006)) y de $MTiO_2$ (M: Cr, V, Fe, Co) (Gracia JPCB (2004)).

Se variarán los parámetros experimentales (energía de los iones acelerados, mezcla de iones acelerados, presiones parciales de los precursores, tiempos de deposición, etc.) con la intención de estudiar la influencia de los mismos sobre las propiedades ópticas y eléctricas de las capas delgadas crecidas.

2.- Caracterización elemental, química y morfológica de las capas depositadas.

Se utilizarán distintas técnicas para caracterizar cualitativa y cuantitativamente la composición química del material sintetizado. Se determinará la concentración en Zr, Si y O, así como la concentración de los contaminantes: C, H y Ar. Se pondrá especial énfasis en la medida cuantitativa del H, elemento difícilmente detectable y cuantificable y del que no se conoce su influencia en las propiedades físicas o morfológicas de las capas. Se estudiarán sus características morfológicas.

3.- Puesta a punto del equipo necesario para la caracterización elemental del H.

Se procederá a la puesta a punto del dispositivo experimental necesario para la caracterización elemental del H en láminas delgadas utilizando la técnica ERDA (Análisis de átomos desplazados elásticamente, Elastic Recoil Detection Analysis). Para ello se estudiarán cuáles son las mejores condiciones de energía de los iones incidentes, ángulo del detector, filtro y colimación del detector, etc.

El equipo puesto a punto para dicho fin se encuentra en el Centro Nacional de Aceleradores (sito en Sevilla) y servirá para futuros estudios en los que intervenga la cuantificación de H en láminas delgadas.

4.- Caracterización óptica

Se estudiará el índice de refracción y la energía de banda prohibida de las distintas capas sintetizadas. Se buscará la correlación entre los resultados obtenidos y los parámetros de deposición de cada preparación. Se relacionarán estas magnitudes con la concentración de Zr en las mismas y con la concentración de elementos contaminantes, C y H.

Tanto el índice de refracción como el coeficiente de extinción de las láminas se evaluarán en el rango de energía de 1 a 80 eV, por lo que se hará necesario el uso de distintas técnicas de caracterización óptica para barrer tan amplio rango.

5.-Caracterización eléctrica

Se realizará un estudio no exhaustivo de las propiedades eléctricas de las capas preparadas (característica C-V, permitividad, característica I-V, campo de ruptura)

6.- Puesta a punto del equipo de medidas eléctricas.

Se procederá a la puesta a punto en uno de los laboratorios del grupo "Materiales dieléctricos usados en electrotecnología" (Departamento de Física Aplicada I de la Universidad de Sevilla) del dispositivo experimental necesario para las medidas de la permitividad y campo de ruptura de dieléctrico de láminas delgadas.

1.5. Descripción del contenido de la tesis

El Capítulo 2 comenzará haciendo un resumen de los distintos métodos que se han utilizado hasta el momento para la fabricación de láminas delgadas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$. Posteriormente se explicarán las razones que nos han llevado a utilizar la técnica IBICVD para la síntesis de nuestras películas delgadas y se explicarán algunas generalidades sobre este método de deposición. Se explicará el dispositivo experimental que se ha utilizado en la realización de esta tesis para la fabricación de láminas delgadas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$, explicando los parámetros que podemos variar con dicho dispositivo. Finalmente, se cerrará el capítulo con una tabla en la que se señalan las muestras sintetizadas y un resumen de las condiciones de deposición para cada muestra.

El Capítulo 3 consiste en una descripción de las técnicas de análisis y los equipos experimentales utilizados en la realización de este trabajo. Estas descripciones se realizarán de manera breve en el caso de técnicas ampliamente utilizadas y será más exhaustiva y detallada en el caso de las técnicas puestas a punto especialmente para el desarrollo de esta tesis. Así, explicaremos el fundamento teórico de la técnica ERDA y de la geometría de detectores, energía del haz incidente, tipo de ion, etc. empleados en la utilización de esta técnica. Finalmente, se explicará el fundamento teórico y la puesta a punto de los equipos necesarios para la medida de curvas de intensidad de corriente (I) frente a potencial (V) y de capacidad (C) frente a potencial (V) que nos permitirán calcular el campo de ruptura, mecanismos de conducción y la permitividad de láminas delgadas aislantes.

En el Capítulo 4 se procederá a la caracterización de las láminas sintetizadas. En primer lugar estudiaremos el caso de láminas con composición extrema, es decir SiO_2 y ZrO_2, para luego pasar a la caracterización de las capas mixtas $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

Para cada uno de estos casos se realizará la caracterización morfológica de las láminas, indicando los resultados de rugosidad obtenidos y el carácter amorfo desprendido de las medidas de SEM. Tras es estudio de la morfología, se procederá a una caracterización química que nos permitirá averiguar el tipo de enlaces presentes en las capas. Después haremos una caracterización elemental. Ésta consiste en el análisis de todos los elementos que componen la misma, tanto los elementos principales (Zr, Si y O), como aquellos que aparecen como contaminantes (C, Ar y H). La cuantificación de estos contaminantes, especialmente el caso del H (difícilmente cuantificable utilizando otras técnicas), resulta de gran importancia puesto que determinarán las diferencias entre distintas láminas de óxidos puros. En este capítulo el uso de las técnicas IBA (análisis con haces de iones, Ion Beam Analysis) nos permitirá conocer también el perfil de concentración para los distintos elementos. Relacionaremos la composición elemental de las capas analizadas con los distintos parámetros experimentales variados para las distintas fabricaciones. Posteriormente estudiaremos el efecto que tiene un recocido a 300 ºC en atmósfera de aire sobre la composición y morfología de las láminas, sintetizadas a temperatura ambiente.

A continuación se calculará la densidad de las láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ fabricadas y se hará una breve discusión sobre la capacidad de los iones para descomponer los precursores en superficie, sobre la presencia de grupos carboxílicos en las láminas y sobre la incorporación de Ar en las láminas.

En el Capítulo 5 se mostrarán los resultados de la caracterización óptica de las láminas. Ésta ha consistido en el cálculo del índice de refracción, la energía de la banda prohibida y el coeficiente de extinción.

Primero se mostrarán los resultados del índice de refracción en el rango de energías del ultravioleta y visible (1-5eV). Para ello se han utilizado tanto las medidas de reflexión como las de transmisión sobre distintos tipos de sustrato. A la vista de los resultados se reflexionará sobre el efecto sobre el índice de refracción del tipo de sustrato, la estequiometría, la densidad de las capas y el contenido de impurezas de C, H y O en exceso. Se estudiará, también, la correlación del índice de refracción con las teorías de medio efectivo; y la polarizabilidad electrónica, así como la correlación de ésta con el parámetro Auger.

En el siguiente apartado seguiremos el comportamiento de la banda de energía prohibida entre los valores de los óxidos extremos ZrO_2 y SiO_2. A partir de las medidas de reflexión y transmisión en el UV-vis se podrá seguir su evolución cuando su valor es menor de 5 eV, mientras que para valores mayores tomaremos los espectros de REELS (Espectroscopia de pérdida de energía de los electrones en reflexión, Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy) para calcular el valor de la magnitud. Relacionaremos los valores de la banda de energía prohibida con la estequiometría de las muestras y con la concentración de C y H presente en las mismas. Finalmente, se estudiará el efecto sobre la banda de energía prohibida de someter las láminas a un recocido de 300 ºC en atmósfera de aire.

Para finalizar el Capítulo 5, se mostrarán los resultados del cálculo del índice de refracción y el coeficiente de extinción en el rango de energías de 5-80 eV. Estudiaremos la relación de éste y de la función de pérdida de energía de los electrones (Electronic Loss Function, ELF) con la estequiometría de las capas de óxido.

En el Capítulo 6 se procederá a la caracterización eléctrica no exhaustiva de las láminas. En ésta mostraremos los resultados de las medidas C-V. Evaluaremos la calidad de las láminas viendo si se acercan o no a un comportamiento capacitivo MOS ideal y calcularemos la permitividad, densidad de trampas de intercara y densidad de carga en el óxido. Relacionaremos los resultados obtenidos tanto con la estequiometría de las muestras como con la concentración de C y H presentes en las mismas.

Finalmente, a partir de los resultados de las medidas I-V calcularemos el campo de ruptura del dieléctrico y los mecanismos de conducción a través del aislante antes de que se produzca dicha ruptura. Una vez más se correlacionarán los resultados obtenidos tanto con la estequiometría de las muestras como con la concentración de C y H presentes en las mismas.

Por último, en el Capítulo 7 se hará un resumen de los logros obtenidos durante el desarrollo de esta tesis.

CAPÍTULO 2

APROXIMACIÓN EXPERIMENTAL I: MÉTODO DE DEPOSICIÓN

2.1. Métodos de deposición de capas finas de óxidos mixtos Zr-Si-O: antecedentes

En la preparación de óxidos mixtos Zr-Si-O en capa fina, además del control sobre la microestructura y composición, es necesario un esfuerzo adicional para el control sobre la estequiometría x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$. Está reportada la preparación de láminas delgadas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ por distintos métodos. Alguno de estos métodos son los siguientes:

Deposición química en fase vapor (Chemical Vapour Deposition, CVD)

Este proceso consiste en la reacción de uno o varios compuestos en forma de gas o vapor para dar un producto sólido. En esta técnica es necesario activar los precursores para que se produzca la reacción, puesto que en condiciones normales de presión y temperatura tendría una velocidad de reacción muy baja. La activación puede ser: térmica, por plasma o por fotones. Algunos autores han utilizado la activación térmica para sintetizar láminas delgadas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ (Morais APL (2001)). Mediante el control preciso del tiempo en que los precursores que producen la reacción se encuentran sobre el sustrato, es posible conseguir que la reacción se autolimite y se consigue un crecimiento capa a capa molecular/atómica (*Atomic Layer Deposition, ALD*). Esta técnica permite un alto control sobre las propiedades de las láminas depositadas y ha sido utilizado en diversos trabajos para crecer capas de óxidos mixtos como el de nuestro estudio (Ritala Science (2000), Kim JVSTA (2002), Vainonen-Ahl CMS (2003)). En otros casos se sintetizaron activando los precursores haciendo uso de un plasma (Plasma Enhanced CVD, PECVD) (Lucovsky JVSTB (1999), Luckovsky IBM JRD (1999), Lucovsky JVSTA (2001), Lucovsky APL (2001), Lucovsky JVSTB (2002), Rayner JVSTB (2002), Lucovsky ASS (2003), Rayner JVSTB (2003), Krug JVSTA (2004), Lucovsky ASS (2004), Lucovsky SS (2004), Rayner ME (2004), Rayner JNCS (2004)).

Deposición química en solución. Sol-Gel

En este proceso se parte de una mezcla de alcóxidos, agua y disolvente a la que se agrega un catalizador. Se producen entonces las reacciones de hidrólisis que dan lugar a la dispersión de partículas coloidales discretas en una fase líquida llamada sol. A medida que continúan produciéndose estas reacciones, se alcanza una matriz rígida porosa llamada gel. Finalmente, se procede al secado para eliminar la fracción líquida de disolvente. Mediante este método se han sintetizado tanto vidrios como láminas delgadas de los óxidos $Zr_xSi_{1-x}O_2$ (Gonella CM (1999), Zhan JNCS (1999), Aguilar

JSSC (2000), Zhang IJIM (2000), Gryaznov IM (2001), Neumayer JAP (2001), Villegas TSF (2001), López JSGST (2002), Luna-Moreno OM (2002), Song MSEB (2002), Choy JMC (2003), García-Heras MRB (2003), Yang SPT (2003), Bullen JMC (2004), Hua JNCS (2005)).

Deposición física en fase vapor (Physical Vapour Deposition, PVD)

Mediante esta técnica se forma la capa delgada de material a partir de su fase de vapor. Ésta se ha conseguido previamente empleando métodos físicos sobre el material original que contiene la composición que deseamos para la capa delgada. El método que utilicemos para obtener la fase vapor diferenciará entre las distintas modalidades de esta técnica. Se puede lograr esta evaporación haciendo incidir sobre el blanco un haz de electrones con energía suficiente *(Electron Beam Physical Vapour Deposition, EB-PVD*). Esta técnica fue utilizada por otros autores para sintetizar óxidos mixtos de Zr y Si (Feldman JVSTA (1986), Ciosek AOTF II (2005)).

Depósito por Ablación Láser

Mediante la utilización de un láser se "arranca" material de un blanco, produciéndose a continuación el depósito en forma de lámina delgada. El láser se enfoca sobre el material blanco y la ablación produce un plasma que, generalmente, se propaga perpendicularmente. Tanto el blanco como el sustrato se colocan en una atmósfera controlada, lo que se consigue con una cámara de preparación con presiones entre 10^{-8} y 10^{-6} mbar. Hemos encontrado alguna referencia (Filipescu MSSP (2004)) en la que se utilizó esta técnica para el depósito de las láminas delgadas del material que se estudiará en esta tesis.

Depósito por pulverización catódica

Esta técnica se basa en el bombardeo intenso de un material con los iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. Cuando la energía de los iones incidentes es lo suficientemente alta, la interacción con la superficie del material (a través del intercambio del momento cinético) hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para pasar a fase vapor. Con la aplicación de un campo magnético se puede aumentar la eficiencia de ionización en el plasma y por lo tanto la velocidad del depósito. Tenemos, entonces, la técnica de *magnetron sputtering* con la que algunos autores han sintetizado películas delgadas del óxido mixto objeto de esta tesis (Kuo TSF (2002), Kuo TSF (2003), Lai TSF (2006)).

Elección del método de deposición:

Dado que en este trabajo pretendemos estudiar las propiedades ópticas y eléctricas de capas finas compactas de óxidos mixtos de Zr y Si, deberemos utilizar un método de deposición que nos permita sintetizar láminas compactas (ya que la porosidad produciría variaciones tanto del índice de refracción como de la permitividad), amorfas (ya que la cristalinidad puede proporcionar caminos de conducción entre los diferentes policristales), homogéneas y con buena adherencia al sustrato. Es preciso, también, que las láminas sean lo más planas posible puesto que una superficie rugosa y con huecos causaría la dispersión de la luz y el incremento de las corrientes de fuga que darían lugar a la ruptura del dieléctrico (Matsutani NIMB (2003)). La técnica IBICVD (Ion Beam Induced Chemical Vapour Deposition, deposición química en fase vapor asistida con iones) nos permite obtener estas características en las capas fabricadas, siendo su principal característica la alta compacidad lograda por el efecto de asistir el crecimiento con iones acelerados a altas energías sin necesidad de someter a los sustratos a altas temperaturas durante la deposición. Además, pretendemos barrer un amplio rango de composiciones desde el SiO_2 hasta el ZrO_2.

2.2. Generalidades sobre metodología de deposición IBICVD

El método utilizado consiste en la descomposición de precursores volátiles, previamente adsorbidos en la superficie del sustrato, mediante el uso de un haz de iones. Los precursores descompuestos reaccionan químicamente con los gases presentes en la cámara para la formación del compuesto deseado. El proceso de IBICVD consta de las siguientes etapas:

a) Transporte de las moléculas de gas introducidas en la cámara de vacío hasta la superficie del sustrato.
b) Adsorción y difusión de dichas moléculas en la superficie del sustrato.
c) Descomposición de las moléculas (reacción) al aplicar energía sobre la superficie del sustrato. Tradicionalmente esta energía se aplica en forma de calor (CVD térmico). En nuestro caso la energía la proporcionan los iones acelerados que impactan sobre las moléculas de precursor adsorbido.
d) Nucleación y crecimiento de la lámina delgada.
e) Desorción de los productos volátiles y reactivos que no han reaccionado.
f) Eliminación de éstos a través del sistema de vacío.

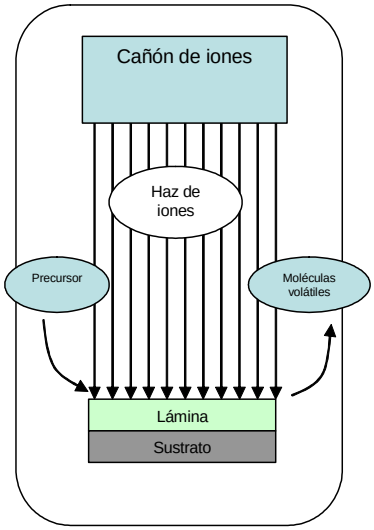


Fig. 1.- Representación esquemática del proceso de deposición

Los precursores que se introducen en la cámara de preparación se deben encontrar en fase gaseosa. Es por ello que utilizamos precursores en fase líquida con una alta presión de vapor. Ya que trabajamos en condiciones de vacío, podemos controlar mejor el proceso evitando las reacciones en fases gaseosa (homogénea) y favoreciendo la reacción superficial (heterogénea). Además, evitaremos la contaminación de las láminas delgadas durante su crecimiento.

Los haces de iones pueden inducir deposición química en fase vapor. Debido al hecho de que los iones pueden ser fácilmente focalizados y/o barridos sobre una superficie, este procedimiento fue utilizado inicialmente para la deposición de finos cables de metal en la reparación de circuitos integrados (Shedd APL (1986), Overwijk JAP (1993)). Un problema en la preparación de cables de metal es la contaminación por carbón y otros elementos presentes en el precursor volátil. Silicio y carburo de silicio han sido preparados también por la descomposición de precursores apropiados por haces de iones (Khan SCT (1999)).

Es posible la preparación por IBICVD de láminas delgadas de óxidos metálicos muy puros usando una fuente de iones ancha (Espinós AM (1997), Leinen JVSTA (1994)). Los iones acelerados que chocan contra el sustrato descomponen las moléculas de precursor volátil adsorbidas en la superficie de la lámina mientras que, simultáneamente, asisten el proceso de crecimiento. La lámina delgada de óxido obtenida es muy amorfa y compacta debido al efecto balístico de los iones, lográndose además un descenso de la rugosidad superficial y de la porosidad (González-Elipe. Low Energy Ions Assisted Film Growth (2002)). Adicionalmente, y de manera ideal, la lámina quedará libre de elementos contaminantes que son extraídos de la lámina en crecimiento en forma de moléculas de gas. Las energías típicas del haz de iones

utilizadas para la deposición se encuentran entre los 200-600 eV. Es necesario mantener un cuidadoso equilibrio entre la corriente del haz de iones, la posición del sustrato y la presión parcial del precursor en la cámara para evitar que se produzca un desbastado iónico en la superficie lo suficientemente intenso como para evitar la formación de la capa.

En la Fig. 2 se muestra un esquema del dispositivo incorporando una fuente de iones. Los componentes principales de este experimento son la fuente de iones y el dispensador de precursor metálico volátil. Éste ultimo debe estar fabricado de tal manera que provea una distribución homogénea del precursor sin crear ninguna sombra sobre el perfil del haz de iones. Un haz ancho y de baja energía de O_2^+ puede ser provisto por un cañón de iones sin filamento.

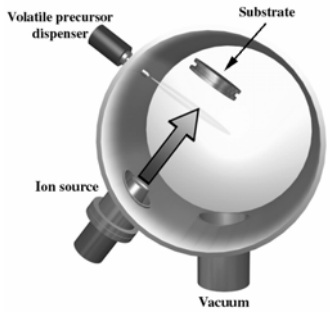


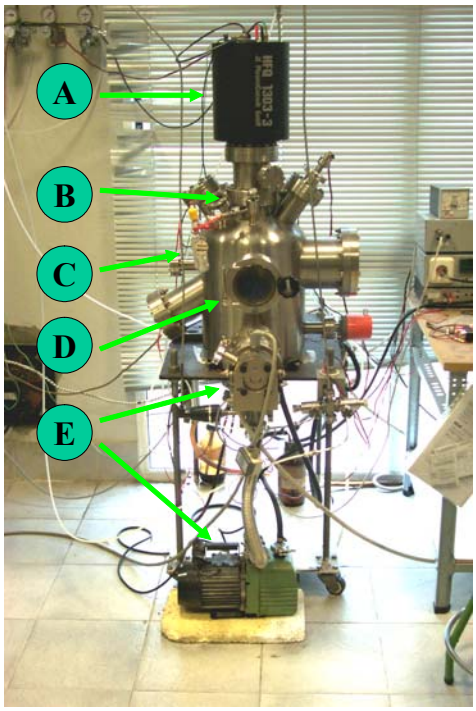
Fig. 2.- Esquema del dispositivo experimental de preparación de láminas por IBICVD.

Una ventaja de este método en comparación con otros métodos de deposición asistida por haces de iones es su relativo bajo coste. Con este procedimiento, sólo se requiere una fuente de iones, mientras que en otros métodos son necesarias dos fuentes, o bien, una fuente de iones y un haz de electrones por evaporación o ablación láser. Sin embargo, un inconveniente del método es que se puede producir contaminación de la fuente de iones si la presión del precursor volátil supera un cierto límite. Otro inconveniente es que no se pueden utilizar filamentos incandescentes para las operaciones ya que los cañones utilizan gas O_2.

2.3. Sistema experimental IBICVD

El sistema experimental de preparación, Fig. 3, consta de una cámara cilíndrica de acero de 40 cm de diámetro y 60 cm de altura. El sistema de vacío lo compone una bomba rotatoria de 6 m^3/h conectada en serie con una bomba turbomolecular de 150 l/min. Con este sistema conseguimos una presión base inferior a 10^{-6} mbar. Una vez

introducidos los precursores, la presión es de aproximadamente 10^{-5} mbar y tras introducir el gas que dará lugar a los iones en el cañón de iones la presión total resulta del orden de 10^{-4} mbar. El portamuestras, Fig. 4, se encuentra en el interior de la cámara girando sobre un eje descentrado del cañón de iones para conseguir una mayor homogeneidad lateral en las muestras fabricadas.



A.- Cañón de iones para la asistencia de la deposición.

B.- Llave de fuga controladora de la presión de gas precursor entrante en la cámara.

C.- Botella contenedora del precursor.

D.- Ventana de apertura de la cámara de vacío por la que se introducen los sustratos.

E.- Bombas de vacío (rotatoria y turbomolecular)

Fig. 3.- Fotografía del dispositivo experimental para la síntesis de láminas por IBICVD en la que se pueden distinguir el cañón de iones, las entradas de precursores y el sistema de vacío.

Fig. 4.- Portamuestras giratorio utilizado para el crecimiento de las láminas y tubos por los que se produce la entrada de los precursores en la cámara de vacío.

Como precursores volátiles organometálicos hemos utilizado el trietoxisilano ($(CH_3CH_2O)_3SiH$) (TrOS) y el tert-butóxido de zirconio (IV) ($Zr[OC(CH_3)_3]_4$) (ZTB). Se han elegido estos precursores por ser líquidos a temperatura ambiente con una alta presión de vapor y porque son ampliamente utilizados para la fabricación de SiO_2, ZrO_2 y Zr-Si-O en la literatura (GraciaTSF (2006), Kim JVSTA (2003), Cho JVSTA (2001), Drinek ASS (1997)). En la Fig. 5 y Fig. 6 podemos ver la estructura molecular de ambos precursores. El ZTB consiste en un núcleo de Zr unido en coordinación tetraédrica a cuatro átomos de O unidos cada uno de estos a un átomo de C del que cuelgan tres grupos metilo. El TrOS se compone de un núcleo de Si unido en coordinación tetraédrica a tres átomos de O y un átomo de H. De cada uno de los átomos de O cuelga un grupo etilo. El ZTB es un alcóxido metálico en el que el átomo metálico se encuentra completamente oxidado, sugiriendo que el óxido metálico podría obtenerse sin una fuente adicional de O si los ligandos carbonáceos pudieran ser fácilmente eliminados (Sayan JVSTA (2002)). También el metal del TrOS se une a átomos de O mediante tres de sus cuatro enlaces. Por lo tanto, esperamos una fácil formación del óxido metálico con este precursor. Vemos así que la estructura de enlaces O-Zr-O y O-Si-O está ya prácticamente lograda en el precursor.

La entrada de los precursores organometálicos se realiza a través de llaves de fuga reguladoras. Éstas llevan soldado un tubo de acero para aproximar la salida del precursor al portamuestras. La distancia de separación entre el tubo de entrada del precursor y el portamuestras ha sido de unos 5 cm. Las presiones parciales de los precursores utilizados varían P_{TrOS}=0.3-4.0x10^{-5}mbar, P_{ZTB}=0.2-6.8x10^{-5}mbar y la presión total de trabajo en la cámara ha sido de aproximadamente 4x10^{-4} mbar en todas las preparaciones.

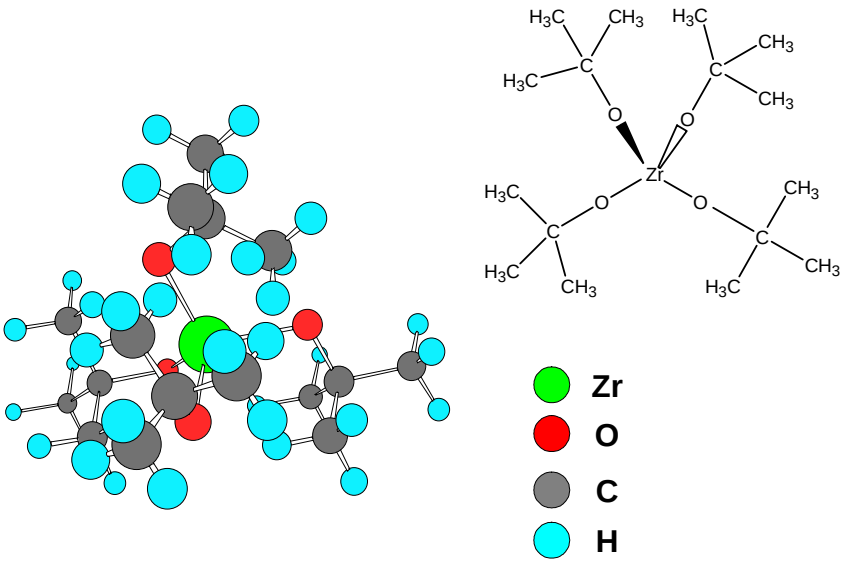


Fig. 5.- Estructura molecular de tert-butóxido de zirconio (ZTB).

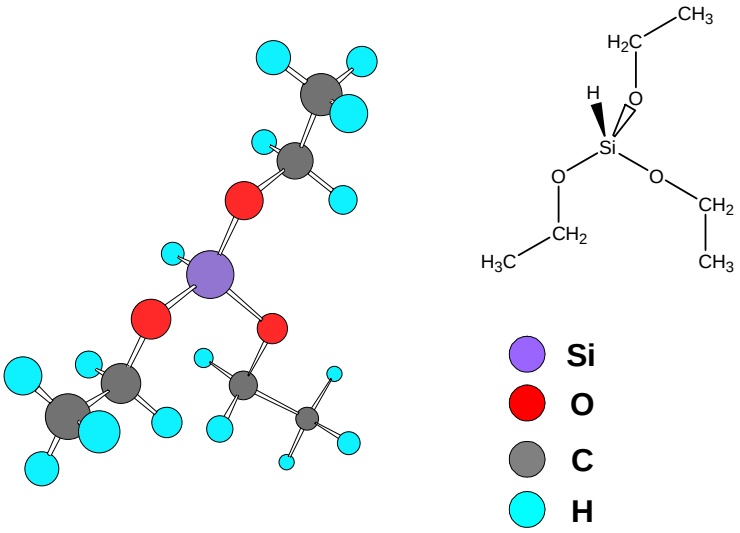


Fig. 6.- Estructura molecular de trietoxisilano (TrOS).

Los iones con los que asistimos el crecimiento son O_2^+, Ar^+ y diferentes mezclas de estos dos iones. Estos iones se consiguen introduciendo gas O_2 y Ar en el cañón de iones. En éste se aplica una radiofrecuencia sobre los gases produciéndose un plasma con diferentes tipos de iones. Controlando las presiones parciales de los gases P_{O2} y P_{Ar} introducidos en el cañón, controlaremos la cantidad de iones O_2^+ y Ar^+ que se producen en el cañón. La energía de los iones que asisten el crecimiento de las láminas ha sido de 200 eV y 400 eV. Ésta se consigue aplicando potenciales sobre las dos rejillas por las que se produce la salida de los iones del cañón. En nuestro caso hemos aplicado un potencial de 200 ó 400 V a la primera de éstas y hemos conectado a tierra (0V) la segunda. Debido a esta diferencia de potencial, los iones del plasma se aceleran llegando a su energía final.

Las láminas han sido crecidas durante un tiempo de entre 1 y 8 horas. El tiempo de depósito dependió del espesor que quisiéramos lograr en cada preparación y de la velocidad de crecimiento para cada estequiometría, energía y mezcla de iones.

El dispositivo experimental ha sido utilizado previamente para la preparación de distintos óxidos (Yubero JVSTA (1998), Barranco TSF (2001), Holgado TSF (2001), Gracia TSF (2003), A.I. Martín-Concepción y J.P. Espinós, resultados no publicados).

2.4. Tipos de muestras fabricadas

Hemos preparado distintas series de muestras variando las presiones parciales de los precursores organometálicos, la energía de los iones que asisten el crecimiento, la mezcla de estos iones y el tiempo de deposición. En la Tabla 1 se muestra una relación de una serie de muestras que se depositaron sólo sobre sustratos de Si intrínseco y que sirvieron para familiarizarnos con el dispositivo experimental. En la Tabla 2 se muestra una relación de las láminas que se depositaron sobre sustratos de Si intrínseco, Si dopado y cuarzo (sílice fundida).

A partir de este momento llamaremos muestras sintetizadas con mezcla de iones O_2^++Ar^+ a aquéllas en las que $P_{Ar}/P_{O2} < 5$ y muestras sintetizadas con mezcla de iones Ar>> a aquéllas en las que $P_{Ar}/P_{O2} > 5$, siendo P_{Ar} y P_{O2} las presiones parciales de Ar y O_2 en el cañón de iones.

Muestra	Energía iones (eV)	Iones	Espesor másico (10^{15} at/cm^2)	x	P_{ZTB} (10^{-6} mbar)	P_{TrOS} (10^{-6} mbar)	P_o (10^{-5} mbar)	P_{Ar} (10^{-5} mbar)
281103	400	O	1350	0.00	--	36	26	--
021203	400	O	600	0.00	--	36	26	--
051203	400	O	750	0.00	--	36	26	--
101203	400	O	2700	0.00	--	36	26	--
121203	400	O	3100	0.00	--	36	26	--
111203	400	O	550	0.00	--	36	26	--
190104	400	O	50	1.00	68	--	22	--
231203	400	O+Ar	840	0.00	--	36	8	40
090104	400	O+Ar	2400	0.00	--	36	4	22
080104	400	O+Ar	1250	0.00	--	36	4	22

Tabla 1

Muestra	Energía iones (eV)	Iones	Espesor másico (10^{15} at/cm^2)	x	P_{ZTB} (10^{-6} mbar)	P_{TrOS} (10^{-6} mbar)	P_o (10^{-5} mbar)	P_{Ar} (10^{-5} mbar)
270904	200	O	720	0.00	--	16	8	--
130904	200	O	344	0.05	4	12	8	--
130704	200	O	400	0.11	4	32	6	--
100904	200	O	551	0.20	6	20	7	--
120704	200	O	750	0.52	6	30	6	--
090704	200	O	1275	0.76	16	20	6	--
140704	200	O	442	1.00	16	--	8	--
080704	200	O	900	1.00	16	--	8	--
281004	200	O+Ar	1400	0.59	6	10	2	6
261004	200	O+Ar	578	1.00	14	--	8	40
150904	400	O	2600	0.19	6	40	7	--
140904	400	O	3100	0.30	6	40	5	--
170204	400	O	8000	0.45	20	36	24	--
180204	400	O	8000	0.67	20	13	6	--
190204	400	O	7200	0.80	30	5	6	--
030204	400	O	180	1.00	28	--	27	--
040204	400	O	290	1.00	28	--	27	--
090204	400	O	400	1.00	38	--	46	--
120204	400	O	9700	1.00	48	--	15	--
060704	400	O	45	1.00	6	--	9	--
040205	400	O+Ar	415	0.00	6	30	4	22
171204	400	O+Ar	250	0.00	--	36	4	22
090104	400	O+Ar	2200	0.00	--	36	4	22
100305	400	O+Ar	1510	0.59	6	30	4	22
150205	400	O+Ar	2250	0.61	6	30	4	22
130705	400	Ar>>	3100	0.00	3	36	2	44
210405	400	Ar>>	1050	0.00	4	20	1	6
051005	400	Ar>>	1230	0.00	--	15	1	47
041005	400	Ar>>	500	0.00	--	10	1	7
220405	400	Ar>>	450	0.05	2	14	1	7
250405	400	Ar>>	1450	0.15	2	14	1	7
230605	400	Ar>>	2800	0.19	8	10	1	7
150705	400	Ar>>	2200	0.19	5	12	1	6
140705	400	Ar>>	1800	0.30	14	3	1	5
090305	400	Ar>>	376	1.00	6	--	1	28
140205	400	Ar>>	1150	1.00	16	--	4	24
140305	400	Ar	992	1.00	6	--	--	29

Tabla 2

CAPÍTULO 3

APROXIMACIÓN EXPERIMENTAL II: BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS

3.1. Caracterización elemental

Con el fin de estudiar la composición de las muestras, hemos realizado análisis con haces de iones (Ion Beam Analysis, IBA) para determinar la estequiometría y perfil de concentración en profundidad, y espectroscopia de fotoemisión de rayos X (X-Ray Photoemission Spectroscopy, XPS) para la caracterización en superficie. Estas técnicas ya han sido utilizadas por otros grupos para determinar la composición (Zr:Si:O) de láminas delgadas del mismo material (Russak JVSTA (1989), Luckovsky MR (2001), Rayner JVSTB (2002), Qi APL (2000), Vainonen-Ahl CMS (2003)).

3.1.1. Determinación de los perfiles de concentración en profundidad: Técnicas IBA

El conjunto de técnicas IBA engloba todas aquellas técnicas basadas en la interacción atómica o nuclear de un haz de partículas cargadas con la muestra. En general, el resultado de esta interacción consiste en diferentes partículas (iones retrodispersados, transmitidos o desplazados, electrones secundarios, partículas producto de reacciones nucleares) o fotones (rayos X y rayos γ) como queda representado en la Fig. 7. Según detectemos unos productos u otros de la interacción, estaremos empleando una u otra técnica de análisis. Las técnicas empleadas en este estudio son Espectroscopia de retrodipersión Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) en la que detectamos los iones retrodispersados, análisis por reacciones nucleares (Nuclear Reaction Analysis, NRA) en la que detectamos las partículas o rayos γ producidos por diferentes reacciones nucleares, y análisis de átomos desplazados elásticamente (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA), en la que detectamos iones desplazados de la muestra. El estudio combinado de estas técnicas nos permitirá conocer la estequiometría, y perfiles de concentración de los distintos elementos que componen la muestra problema puesto que los iones acelerados con energía del orden del MeV son capaces de penetrar varias micras en el material analizado. Se puede encontrar en la bibliografía una descripción más detallada de estas técnicas (Tesmer. "Handbook of modern ion beam materials analysis" (1995); Chu. "Backscattering Spectrometry" (1978))

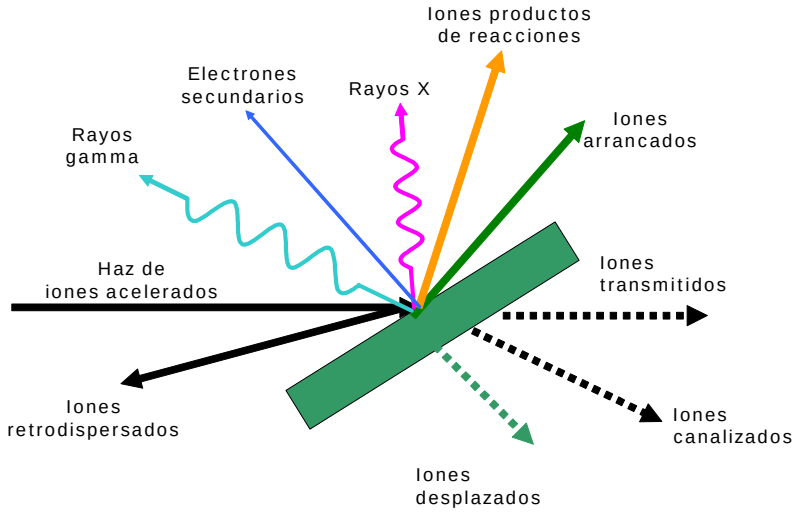


Fig. 7.- Representación de los productos resultantes de la interacción de partículas cargadas con la materia.

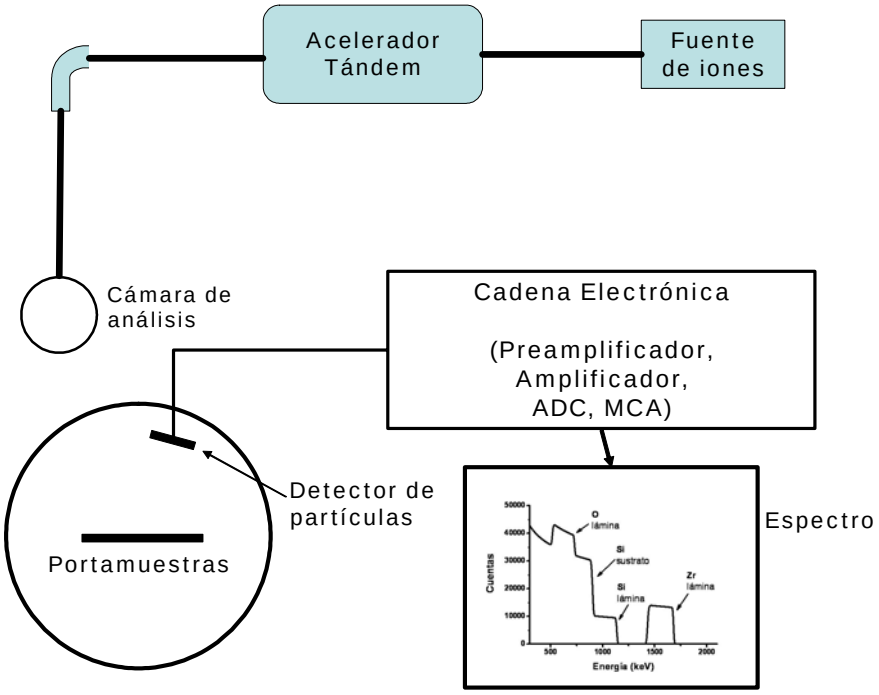


Fig. 8.- Representación de los dispositivos necesarios para la realización del análisis con las técnicas IBA empleadas en este estudio.

Las medidas IBA se realizaron en la cámara multipropósito del Centro Nacional de Aceleradores (CNA), utilizando los iones acelerados por el acelerador tándem NEC de 3 MV instalado en dicho laboratorio (García López NIMB (2000)), Fig. 9. Esta cámara, Fig. 10, admite el emplazamiento simultáneo de 3 detectores de partículas (dos de los cuales son orientables desde el exterior). El portamuestras es un rectángulo de 150 x 112 mm^2, que puede moverse en las direcciones X e Y (perpendiculares al haz incidente) a través de motores paso-a-paso y girar con respecto a un eje perpendicular a la dirección del haz. La presión típica de trabajo es de 10^{-6} mbar, que se consigue con una bomba turbomolecular de 550 l/s conectada en serie a una bomba rotatoria.

Fig. 9.- Fotografías de las líneas y cámaras de análisis (izquierda) y del acelerador tándem 3MV NEC (derecha) del Centro Nacional de Aceleradores.

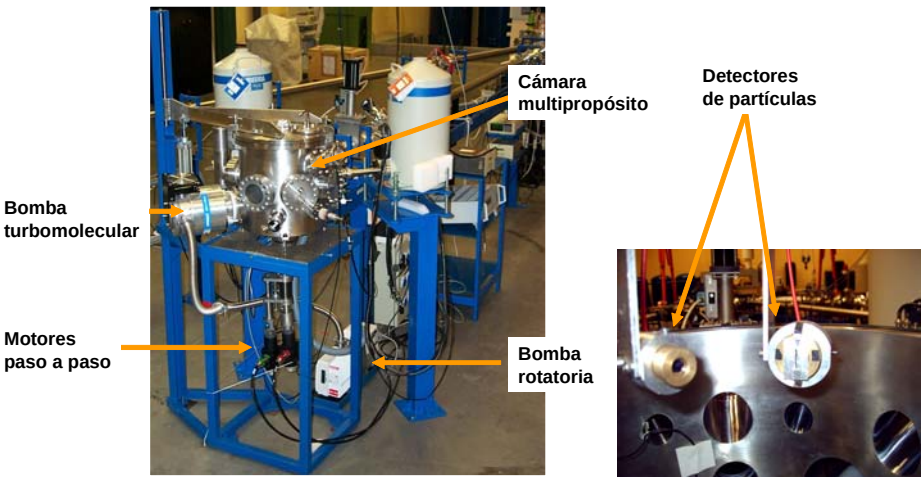


Fig. 10.- Cámara multipropósito del CNA (izquierda) y detectores de partículas móviles en dicha cámara (derecha).

Para determinar la estequiometría de las capas hemos seguido varios pasos. En primer lugar, hemos procedido al análisis por RBS de las muestras. Utilizando el programa SIMNRA5.0 (Mayer. Technical Report IPP (1997)) podemos obtener una primera idea de la concentración en Zr, Si, Ar y O de la muestra. Este programa informático nos permite representar espectros de RBS a partir de la composición del blanco y datos experimentales introducidos por el usuario. La relación [Zr]/[Si] que debemos introducir en la simulación se puede conocer en primera aproximación a partir de la altura de las señales de Zr y Si en los espectros ya que

$$\frac{[Zr]}{[Si]} \approx \frac{H_{Zr}}{H_{Si}} \cdot \frac{\sigma_{Si}}{\sigma_{Zr}}$$

donde *[Zr]* es la concentración de Zr, *[Si]* es la concentración de Si, H_{Zr} es la altura de la señal de Zr en superficie, H_{Si} es la altura de la señal de Si en superficie, σ_{Zr} y σ_{Si} son las secciones eficaces de retrodispersión, con el Zr y Si respectivamente, para un tipo de iones y geometría fijados. Es difícil determinar la concentración de O y C por RBS ya que ambas señales se encuentran superpuestas a aquélla procedente del Si del sustrato. Es por eso que, en un segundo paso, empleamos la técnica NRA para determinar su concentración de manera más exacta. Los nuevos datos obtenidos se introdujeron en la primera simulación de RBS obtenida y se cambió ésta en los casos en que fue necesario para mantener la concentración de O y C determinada por NRA. El último paso consiste en el análisis ERDA (ver más adelante) para determinar la concentración de H en las láminas. Usando nuevamente el programa SIMNRA5.0 simulamos los espectros de ERDA para una composición determinada. Variamos de modo iterativo esta composición y la composición corregida por NRA de los espectros de RBS. Así, llegamos a una determinada concentración capaz de simular tanto los espectros de RBS como los de ERDA y que es consistente con la concentración de C y O obtenida por NRA. El tipo de simulaciones de RBS resultantes se puede observar en la Fig. 11. Obtenemos de esta manera la estequiometría completa de la muestra (Zr, Si, O, C y H).

Además de la estequiometría, podemos ver en los espectros RBS si las láminas son o no homogéneas en todo su espesor. Si no lo fueran, la señal de Zr en los espectros iría creciendo, o disminuyendo, apreciablemente en número de cuentas a medida que las partículas del haz incidente fueran retrodispersadas a mayor profundidad (menor energía en el espectro). Esta suposición se puede corroborar con las simulaciones de los espectros realizadas con el programa informático SIMNRA5.0.

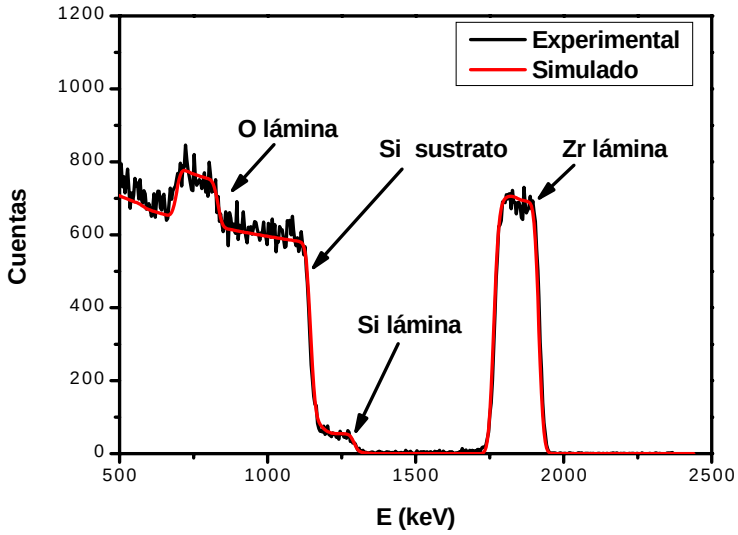


Fig. 11.- Espectros RBS experimental y simulado (He^{2+} de energía 2280 keV y ángulo dispersión 165º) de lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.60 de 235 nm asistida en su crecimiento por iones O_2^++Ar^+.

Los espectros RBS se obtuvieron utilizando partículas He^{2+}, He^+ o Li^+ con valores de energía entre 1000 y 3000 keV. Para la detección de las partículas retrodispersadas se utilizó un detector de partículas de tipo semiconductor colocado a distintos ángulos de dispersión según la composición y espesor de la muestra analizada. En la mayor parte de los casos se colocó a un ángulo de 165º con respecto a la dirección del haz incidente, ya que la resolución en masa mejora para ángulos de dispersión mayores por tener éstos una mayor variación del factor cinemático con la variación de masa del blanco. Además, las secciones eficaces experimentales están bien determinadas para este valor del ángulo. El objeto de utilizar una energía mayor a la habitual es poder separar las señales procedentes del Zr y el Si de la lámina en los espectros de láminas más gruesas preparadas (~1000 nm). Para láminas delgadas de SiO_2 sobre sustrato de Si debemos utilizar baja energía del haz incidente, para aumentar el poder de frenado de la muestra, y una geometría rasante para aumentar el recorrido de las partículas aceleradas y dispersadas en el interior de la lámina. En todos los casos hubo que alcanzar un compromiso, de manera que la energía fuera lo suficientemente baja como para obtener una buena resolución en profundidad y lo suficientemente alta como para poder separar las distintas señales en el espectro.

La concentración total de O de las muestras se ha determinado de manera absoluta con la técnica NRA haciendo uso de la reacción $^{16}O(d,p_1)^{17}O$ con una energía de 890 keV para los iones de deuterio. En este experimento tomamos el número de protones p_1 de energía 1575 keV procedentes de la reacción nuclear. Recolectamos los protones con un detector de partículas colocado a un ángulo de dispersión de 150 º por ser conocida y muy estudiada la sección eficaz del proceso para este ángulo y energía

determinados. En este caso la sección eficaz se mantiene constante en un amplio rango a pesar de la pérdida de energía de los iones dentro de la muestra. Si comparamos con una referencia dada medida con los mismos parámetros experimentales tendremos que

$$Nt_m = Nt_{\mathrm{Re}f} \cdot \frac{(N^{\circ}\,cuentas)_m}{(N^{\circ}\,cuentas)_{\mathrm{Re}s}} \cdot \frac{Q_{\mathrm{Re}f}}{Q_m}$$

donde *(Nº cuentas)* es el número de cuentas de la señal de los protones procedentes de la reacción, *Q* es la cantidad de carga utilizada para formar el espectro. Los subíndices *m* y *Ref* se refieren a la muestra problema y a la referencia de O respectivamente. Como referencia de oxígeno hemos utilizado láminas delgadas de Ta_2O_5 crecidas por oxidación anódica sobre tántalo.

Para calcular la concentración de C en las láminas hemos utilizado la reacción $^{12}C(d,p)^{13}C$ con iones de deuterio a 990 keV, Fig. 12. Los protones de 3040 keV procedentes de la reacción son recolectados por un detector de partículas colocado en una geometría de 150º. Esta técnica ya ha sido utilizada por otros grupos para cuantificar el C presente en láminas sintetizadas a partir de técnicas IBAD. Se puede determinar de manera cuantitativa la concentración de C en las láminas sabiendo la razón de las secciones eficaces de las reacciones $^{12}C(d,p)^{13}C$ y $^{16}O(d,p_1)^{17}O$ y utilizando la misma referencia de O de concentración conocida que se ha utilizado para la cuantificación del O. En este caso $\sigma_c(990, 150º)/\sigma_O(890, 150º)=5.566$ (Quillet. Ph. thesis Univ. Paris 7 (1993)), siendo $\sigma_c(990, 150º)$ la sección eficaz de la reacción $^{12}C(d,p)^{13}C$ cuando la energía de los deuterones es de 990 keV y el ángulo de salida de los protones es de 150º y $\sigma_O(890, 150º)$ la sección eficaz de la reacción $^{16}O(d,p_1)^{17}O$ cuando la energía de los deuterones es de 890 keV y el ángulo de salida de los protones es de 150º. El número total (Nt) de átomos de C por unidad de superficie lo hallaremos con

$$\frac{(Nt)_C}{(Nt)_O} = \frac{Q_O}{Q_C} \cdot \frac{\sigma_O(990,150^{\circ})}{\sigma_C(890,150^{\circ})} \cdot \frac{(N^{\circ}\,cuentas)_C}{(N^{\circ}\,cuentas)_O}$$

donde *Q* es la carga acumulada durante el análisis, *(Nº cuentas)* es el número de cuentas de la señal de los protones procedentes de la reacción, *σ(E, θ)* es la sección eficaz de la reacción para una energía y ángulo de salida dados. Los subíndices *C* y *O* se refieren a la muestra problema que contiene C y a la referencia de O respectivamente.

En el análisis de ambas reacciones nucleares se ha hecho necesario colocar un filtro delante del detector de partículas para evitar su saturación con los deuterones

retrodispersados por la muestra. En nuestro dispositivo hemos colocado un filtro de Mylar de 13 μm de espesor.

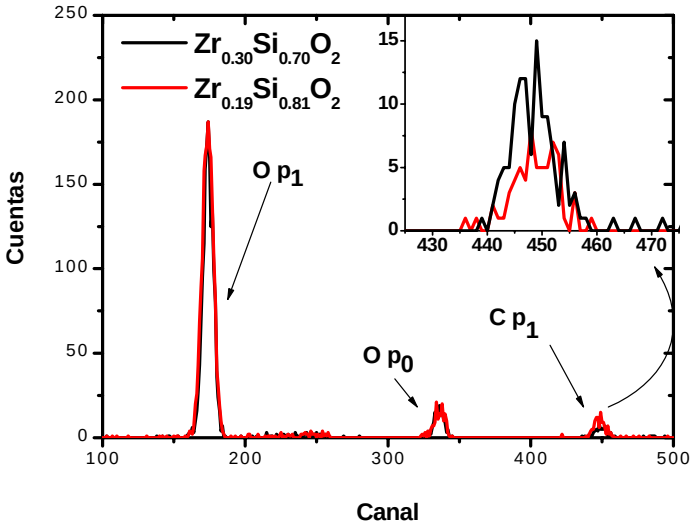


Fig. 12.- Espectros NRA de la reacción $^{12}C(d,p)^{13}C$ (energía del deuterio igual a 990 keV) de una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.30 y una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.19 .

Medida de hidrógeno en láminas delgadas

La detección de hidrógeno, y en mayor medida su cuantificación, cobra especial interés en ciencia de materiales puesto que su presencia es muy habitual en materiales de interés tecnológico, ya sea formando parte de su composición o bien como contaminante (sobre todo en láminas delgadas). Es conocido que el hidrógeno afecta claramente a las propiedades químicas y físicas de muchos de estos materiales, pero al tratarse del elemento más ligero, resulta muy difícil de determinar mediante la mayoría de técnicas analíticas ampliamente utilizadas en la caracterización de materiales. En el Centro Nacional de Aceleradores hemos puesto a punto el dispositivo experimental para aplicar diferentes técnicas basadas en haces de iones, tales como NRA y ERD, que nos permiten realizar la caracterización de muestras que contienen hidrógeno.

Técnica NRA para la detección de hidrógeno

De entre las diversas reacciones nucleares utilizadas para detectar hidrógeno, la más apropiada para realizar perfiles de concentración en profundidad es la reacción $^1H(^{15}N,\alpha\gamma)^{12}C$, ya que la sección eficaz de esta reacción a 6.385 MeV presenta una resonancia muy intensa (σ_0=1650 mb), de anchura pequeña (Γ=1.8 keV) y prácticamente libre de fondo (Demortier (ed.), "Microanalysis of lights elements

(hydrogen to neon) using charged particle accelerators" (1992)). Si bombardeamos la muestra con iones de ^{15}N a la energía de resonancia, el número de rayos gamma característicos detectados será proporcional al número de átomos de hidrógeno presentes en la superficie de la muestra. Si bombardeamos con una energía superior no habrá reacciones en la superficie. Sin embargo, a medida que el haz penetra en la muestra va perdiendo energía y a una determinada profundidad alcanzará la energía de resonancia produciéndose entonces la reacción nuclear. El número de rayos gamma detectados será proporcional al número de átomos de hidrógeno presentes a esta profundidad. Así, midiendo el rendimiento de rayos gamma característicos frente a la energía del haz incidente obtendremos el perfil de concentración de hidrógeno en profundidad de la muestra analizada, Fig. 13.

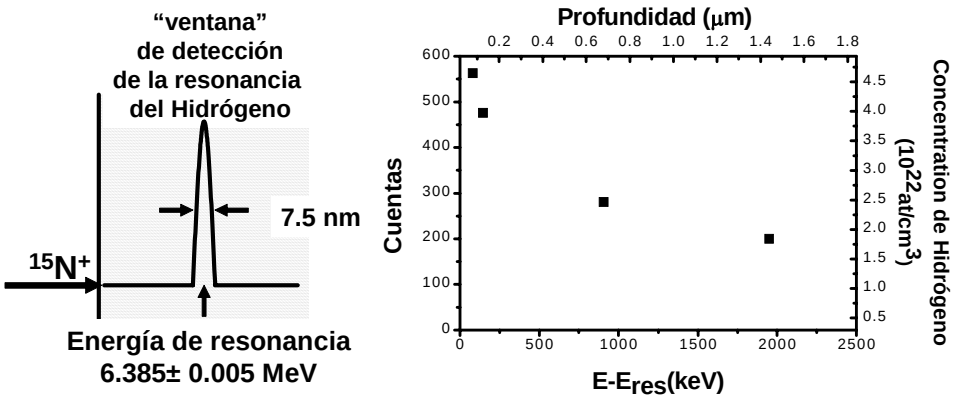


Fig. 13.- Bases del método de NRA con ^{15}N, resolución para materiales pesados y perfil de concentración de H en una muestra.

La resolución en profundidad que conseguimos viene determinada por el poder de frenado de la muestra, la anchura de la resonancia y las fluctuaciones de energía de los iones incidentes, siendo su valor en superficie unos 10 nm. Esta resolución empeora al analizar zonas más profundas de la muestra problema.

Técnica ERDA para la detección de hidrógeno

La técnica ERDA nos permite detectar átomos presentes en una muestra después de ser arrancados de la misma por iones más pesados previamente acelerados con energías del orden del MeV (Tesmer. Handbook of modern ion beam materials analysis (1995), Demortier (ed.), Microanalysis of lights elements (hydrogen to neon) using charged particle accelerators (1992)). Haciendo incidir el haz en ángulo rasante sobre la muestra y detectando la energía de los protones arrancados, Fig. 14, se puede obtener en

una sola medida el perfil de concentración de los átomos de hidrógeno del material analizado. Además, se puede realizar simultáneamente un análisis de RBS.

Se coloca un filtro (una lámina delgada de Mylar o aluminio) delante del detector de Si para detener las partículas incidentes dispersadas y dejar solamente los átomos arrancados de nuestro material para evitar la saturación del detector y problemas de apilamiento de pulsos o tiempo muerto en la cadena electrónica. La elección combinada de un filtro y energía de los iones acelerados adecuada es importante ya que nos permitirá poder medir parte o todo el espesor de la muestra problema sin interferencia con los iones dispersados. El uso de este filtro empeora la resolución en profundidad, siendo típicamente del orden de 50 nm cerca de la superficie. La sensibilidad de la técnica ERDA para detectar hidrógeno es del orden del 0.1% atómico.

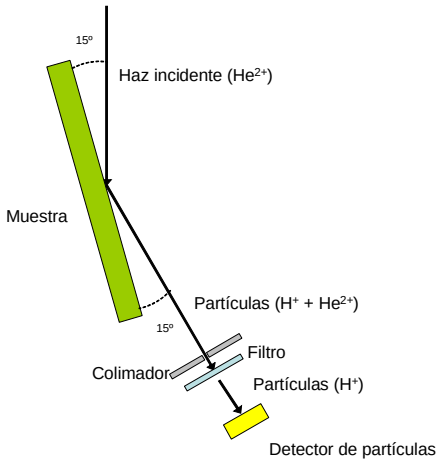


Fig. 14.- Método utilizado para medida de concentraciones de hidrógeno con un haz de partículas alfa.

Dependiendo de la naturaleza de la muestra que estemos estudiando, se pueden producir importantes pérdidas de hidrógeno durante el análisis, lo cual dificulta la interpretación de los espectros y la estimación de la cantidad de hidrógeno presente inicialmente en las muestras. En ese caso, resulta más adecuada la técnica de NRA para determinar los perfiles de concentración de hidrógeno. En nuestro caso, no se producen perdidas importantes de H al bombardear la lámina estudiada y no es necesaria una resolución en profundidad tan buena como la que aporta la técnica de NRA. Además, los análisis con NRA y ^{15}N requieren más tiempo ya que es necesario realizar una serie de operaciones sobre el haz de partículas para ir cambiando la energía y así variar la profundidad a la que se realiza el análisis. Estos motivos nos llevaron realizar la medida de la concentración de H utilizando la técnica ERDA, que pasará a explicarse con más detalle a continuación.

La energía de los iones que salen del blanco depende de su masa, de la energía y masa del ion incidente y del ángulo de retroceso. Esta dependencia viene dada por el factor cinemático K.

$$E_1 = K(\phi, M_0, M_1)E_0$$

$$K(\phi, M_0, M_1) = \frac{4M_0M_1\cos^2\phi}{(M_0 + M_1)^2}$$

donde E_0 es la energía del proyectil, E_1 es la energía con la que sale la partícula procedente del blanco, M_0 es la masa del proyectil, M_1 es la masa de la partícula procedente del blanco y Φ el ángulo de retroceso. La única condición necesaria para sacar núcleos de la muestra es que la masa del ion incidente sea mayor que la del ion que queremos arrancar. Así, para medir perfiles de concentración de H nos bastará acelerar He^{2+} con energía de algunos MeV. Midiendo el número y distribución energética de los iones procedentes de la muestra debido a colisiones elásticas con los iones incidentes, podemos identificar la masa atómica de los elementos del blanco y su distribución en función de la profundidad.

Al igual que en RBS, la probabilidad de interacción del ion acelerado con el blanco es distinta en cada caso y por eso se define la sección eficaz de cada proceso como

$$\sigma(E, \phi) = \frac{\left[Z_0 Z_1 e^2 (M_0 + M_1)\right]^2}{\left[2M_1 E\right]^2 \cos^3\phi}$$

donde Z_0 y Z_1 son los números atómicos del ion incidente y del ion que sale del blanco respectivamente.

A medida que la partícula incidente penetra en la muestra blanco, va perdiendo energía debido, mayoritariamente, a la interacción con los electrones de la muestra. El núcleo arrancado a una cierta profundidad también pierde energía en su recorrido hacia la superficie del material. La energía del ion tras salir de la muestra será

$$E_1 = K\left(E_0 - E_{ent}^{pérd}\right) - E'^{pérd}_{sal}$$

donde $E_{ent}^{pérd}$ es la energía perdida por el ion proyectil en el camino de entrada hasta llegar al núcleo con el que colisiona y $E'^{pérd}_{sal}$ es la energía perdida por el ion desprendido del blanco en el camino de salida de la muestra. Es esta doble pérdida de energía, que depende de los elementos que componen la muestra, la que nos permitirá calcular el

espesor de la muestra. Asimismo, combinando esta pérdida de energía y la sección eficaz, podemos hallar el perfil de concentración de los distintos elementos arrancados del blanco. Se define el poder de frenado como la energía perdida por unidad de masa superficial $S(E) = \frac{1}{\rho}\frac{dE}{dx}$ donde ρ es la densidad volumétrica y x el espesor físico, dependiendo *S (E)* de la densidad del material y por lo tanto de su composición.

La Fig. 15 muestra un ejemplo de un espectro ERDA de una lámina delgada de SiO_2CH_x.

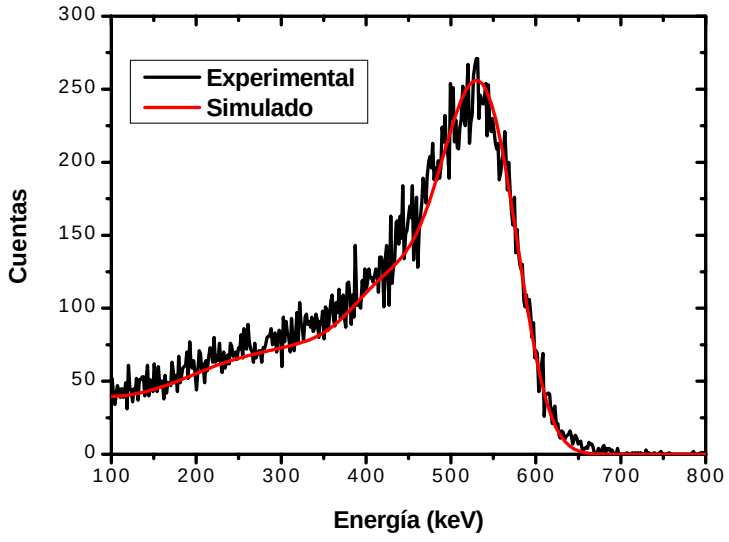


Fig. 15.- Espectros ERDA experimental y simulado de una lámina de SiO_2CH_x, con iones incidentes He^{2+} a 2280 keV y detector a θ=35º. El contenido en hidrógeno de esta lámina varía entre 36 % en superficie y 12 % en profundidad.

Midiendo una muestra de referencia conocida para unos ángulos de dispersión dados, somos capaces de averiguar los parámetros experimentales que luego debemos introducir en la simulación de los espectros. Los espectros obtenidos experimentalmente ofrecen el número de cuentas por canal. Para poder hacer una calibración que asocie los canales con el valor de energía correspondiente, medimos a tres ángulos distintos de retroceso una referencia que contiene H. Como sabemos los valores teóricos de la energía con la que deben llegar los protones extraídos de la muestra en cada caso, podremos representar estos valores frente al valor del canal obtenido. Así obtenemos una recta de calibración que nos permitirá conocer en cada espectro experimental cuál es el valor de energía de los protones extraídos. Este valor es importante puesto que está relacionado, a través del poder de frenado, con la profundidad de la que fue arrancado dicho protón. Es así como podemos obtener perfiles de concentración para las muestras.

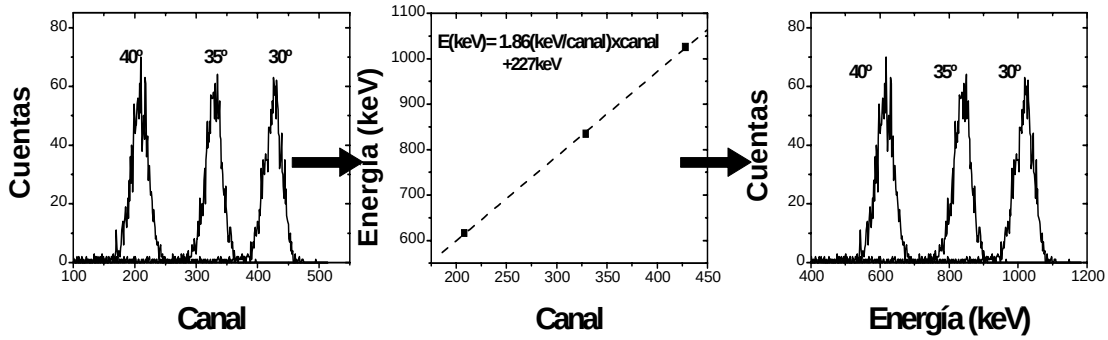


Fig. 16.- Representación de los pasos seguidos para la calibración en energía de espectros ERDA.

En la mayoría de los análisis ERDA se utilizaron como iones incidentes partículas alfa de 3000 keV, ya que con una energía menor los átomos de H situados a una mayor profundidad en la muestra no habrían alcanzado la energía suficiente para atravesar los 13 μm de Mylar utilizados como filtro antes del detector. En algunos casos se utilizó un haz de iones Li^+, haciendo uso en este caso de la sección eficaz apropiada (Siketic NIMB (2005)). Este último método resulta particularmente interesante para su aplicación en laboratorios en los que es dificultoso disponer de partículas alfa.

Dado que el tamaño del detector de partículas elegido es lo suficientemente grande para lograr la mejor estadística de conteo posible, se hizo necesaria la colocación de un colimador para mejorar la resolución de entrada de las partículas en el detector y, por lo tanto, del espectro de ERDA, Fig. 17. Este colimador nos permite pasar de una dispersión de 2.0 º a 0.2 º en el ángulo de retroceso. Como contrapartida, pasamos a tener un área detección menor, pasando de 100 mm^2, en el caso de no colocar el colimador, a 10 mm^2 cuando se inserta el colimador. Las medidas serán, por lo tanto, más exactas pero más lentas.

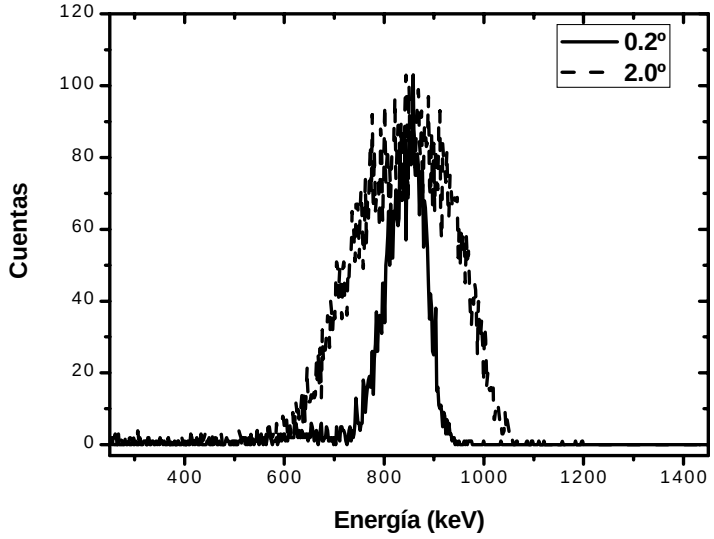


Fig. 17.- Espectros ERDA usando o no colimador para el detector de partículas.

3.1.2 Determinación estequiométrica en superficie

Para la determinación de la estequiometría en superficie (~5nm) hemos realizado medidas de XPS utilizando el espectrómetro SPECS HSA 3500 localizado en la cámara de UHV instalada por el ICMSE en el CNA. La energía de paso utilizada ha sido de 40 eV y como fuente de excitación se ha utilizado la línea Al K_α. Como referencia hemos usado la energía del pico de contaminación de C en superficie, asignándole un valor de 284.6 eV. Antes de analizar las muestras se procedió a su limpieza bombardeándolas durante 20 minutos con un haz de iones de O a una energía de 400 eV.

3.2. Caracterización química

XPS

El entorno químico del átomo cuyo electrón es fotoemitido juega un papel fundamental en XPS, ya que dependiendo de este entorno los picos del espectro (fotoelectrones y electrones Auger) se desplazarán a menores o mayores energías. Típicamente, la caracterización química de XPS se realiza a partir de la posición (energía de enlace) de los picos. Además de esta caracterización "clásica" de los espectros de fotoemisión, del desplazamiento conjunto de los picos Auger y de fotoemisión se puede obtener información sobre una magnitud denominada energía de relajación extratómica, que está relacionada con la variación energética que se produce entorno al hueco que se provocó en un nivel interno. Se define el parámetro Auger α' como

$$\alpha' = EC(XYZ) + EE(W)$$

donde *EC(XYZ)* es la energía cinética de un electrón Auger XYZ y *EE (W*) es la energía de enlace de un determinado pico de fotoemisión. En nuestro caso concreto, Fig. 18, tomamos

$$\alpha'_{Si} = EE(Si2p) + EC(SiKLL)$$
$$\alpha'_{Zr} = EE\ (Zr3d_{5/2}) + EC\ (ZrLMM)$$

donde *EE(Si2p)* y *EE* $(Zr3d_{5/2})$ son los valores de energía de enlace de los electrones de los orbitales 2p del Si y $3d_{5/2}$ del Zr respectivamente y *EC(SiKLL)* y *EC (ZrLMM)* son los valores de energía cinética del electrón emitido cuando se produce una transición KLL en el átomo de Si y una transición LMMen el átomo de Zr. Al ser nuestras muestras muy aislantes es fácil que se produzca un desplazamiento en todo el espectro de fotoelectrones y electrones Auger. El parámetro Auger, sin embargo, permanece inalterado.

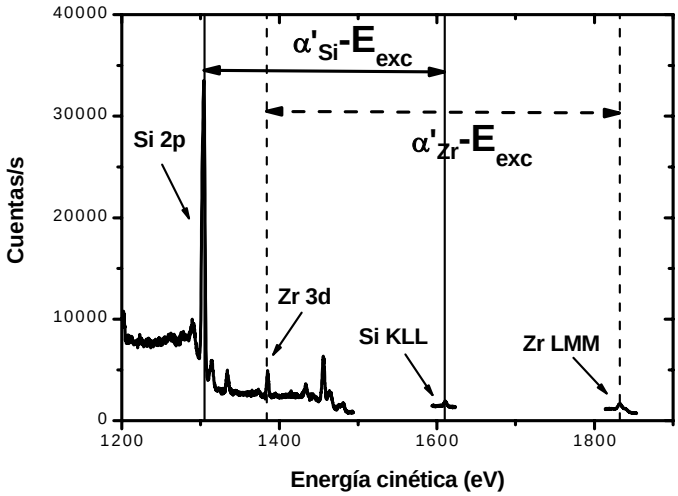


Fig. 18.- Representación gráfica de parámetro Auger para una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ donde E_{exc} es la energía de excitación de rayos X.

FTIR

Mediante la Espectroscopia Infrarroja de Transmisión por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) se obtiene la transmitancia de las láminas delgadas para longitudes de onda correspondientes al espectro infrarrojo. El interés de calcular esta magnitud radica en el hecho de que la frecuencia de resonancia de la mayoría de los grupos moleculares se encuentra en este rango de longitudes de onda. El número de onda en el que aparece la absorción depende del enlace molecular, del modo de vibración de dicho enlace y del entorno químico. De este modo, obtendremos información cualitativa a modo de huella dactilar sobre los grupos funcionales y enlaces presentes que forman la muestra.

Los espectros de FTIR han sido obtenidos en modo de absorción haciendo incidir luz no polarizada en incidencia normal con una resolución de 8 cm^{-1} y 800 barridos con un espectrómetro modelo Nicolet 510P del Instituto de Recursos Naturales del CSIC de Sevilla.

3.3. Morfología

Para determinar el espesor de las láminas hemos utilizado microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM). Para ello hemos hecho uso del microscopio de emisión de campo de alta resolución HITACHI S5200 sito en el CITIUS (Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla). Éste nos permite la detección de electrones secundarios y electrones retrodispersados.

En algunos casos, la imagen formada por los electrones secundarios no permite diferenciar claramente entre el sustrato y la lámina, sobre todo en el caso de que el número atómico de los componentes sea parecido. Como solución, hemos recurrido a la imagen formada con los electrones retrodispersados tras la interacción. En este caso la diferencia de contraste se debe a la diferencia en el número de electrones retrodispersados por distintos elementos, y ésta es mayor que la diferencia entre el número de electrones secundarios producidos entre dos elementos distintos.

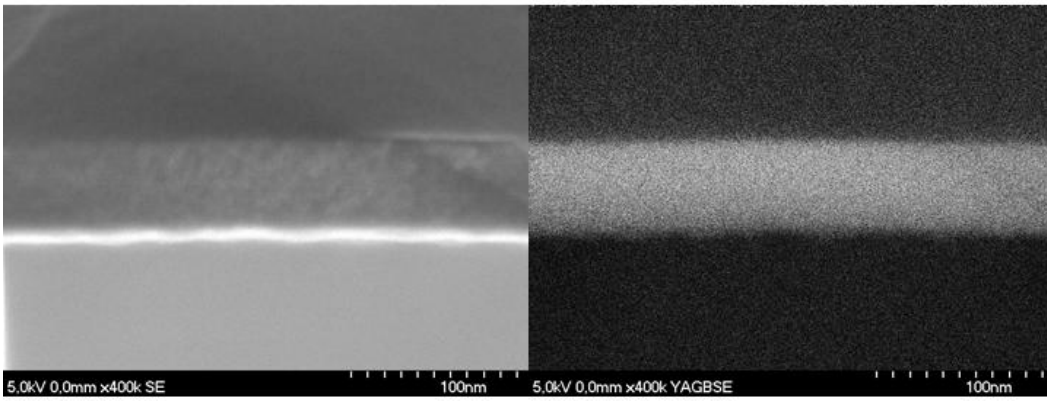


Fig. 19.- Imagen de electrones secundarios (izquierda) y de electrones retrodispersados (derecha) obtenidas mediante microscopía electrónica de alta resolución.

La Reflectividad especular de rayos X (X-Ray Reflectivity, XRR) se basa en la dispersión de rayos X a ángulos de incidencia muy bajos. Esta técnica permite la caracterización de los perfiles de densidad electrónica de láminas delgadas de hasta unas decenas de ángstrom. Las simulaciones de los patrones de reflectividad dan medidas del espesor, rugosidad de la intercara y densidad de la lámina. También es posible simular multicapas.

La reflectividad de rayos X a bajo ángulo se realizó en un difractómetro D5000 Siemens con λ_{Cu}. Los datos fueron recogidos en geometría θ-2θ con un paso de 0.0025° y un colimador de 30 µm. Las simulaciones se llevaron a cabo con un código recurrente provisto por Siemens (REFSIM). Estas medidas de reflectividad fueron realizadas en el laboratorio LMGP INPG -UMR 5628 CNRS por la Dra. Carmen Jiménez.

3.4. Propiedades ópticas

Se han utilizado distintas técnicas de análisis para la determinación del índice de refracción de las películas: UV-visible en transmisión, visible en reflexión y elipsometría. Los análisis de estas medidas se han abordado en todos los casos

suponiendo el sistema ideal capa+sustrato planos sin dispersión. Así, los espectros de transmisión se analizarán según el método de Swanepoel y los de reflexión mediante ajuste por mínimos cuadrados de espectros simulados de reflexión.

El índice de refracción se parametrizó según ley de Cauchy $n = n_{0C} + \frac{\lambda_{0C}^2}{\lambda^2}$ o por una función tipo Sellmeier procedente del modelo de oscilador efectivo simple (Wemple PRB 3 (1971), Wemple PRB (1973)) $n = \sqrt{\frac{(n_{0S}^2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0S}^2} + 1}$ en la que podemos variar también el parámetro λ_{0S}. En nuestro caso, hemos utilizado λ_{0S}=0.13 μm. Este valor supone considerar el índice de refracción casi invariable para la longitud de onda y nos da resultados más satisfactorios que cuando consideramos el límite estático λ_0=0.0. Se puede demostrar que, en primera aproximación, $n_{0S} \approx n_{0C} \approx n_0$ y $\lambda_{0C} \approx 0.71\, n_{0C}\, \lambda_{0S}$.

El coeficiente de absorción α se puede calcular sabiendo que en un espectro de transmisión de una capa de espesor t tenemos que $T = T_0 \cdot e^{-\alpha t}$, siendo T y T_0 la transmisión de la capa y de una referencia transparente respectivamente. Respecto a la determinación de la banda de energía prohibida E_g, diremos que ésta se puede calcular a partir del coeficiente α. Se ha considerado para ello la transición directa permitida según la cual en el borde de absorción se cumple que $(\alpha h\upsilon)^2 = B(h\upsilon - E_g)$. Podemos hallar el valor de la banda prohibida representando $(\alpha h\upsilon)^2$ frente a $h\upsilon$ y extrapolando a cero la parte de la gráfica de energía mayor (Serpone JPC (1995)). También se puede tomar como criterio que el valor de la banda de energía prohibida es aquél que hace que el coeficiente de absorción sea igual a 10^4 cm^{-1}.

3.4.1. Espectrometría de UV-vis Transmisión

Para las medidas de transmisión en el rango ultravioleta y visible hemos utilizado un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 12 UV/Vis. El rango de longitudes de onda en nuestras medidas se extiende desde 1100 nm hasta 190 nm, con una variación de 1 nm entre un dato y el siguiente e incidencia normal a la superficie de la muestra.

Cuando un haz de radiación en el rango de UV-vis se hace incidir sobre una lámina delgada con un alto índice de refracción sobre un sustrato transparente, el haz sufre reflexiones múltiples en la intercaras lámina-sustrato y lámina-aire. Si medimos la intensidad transmitida a través de la muestra, obtenemos un patrón de interferencias como el de la Fig. 20.

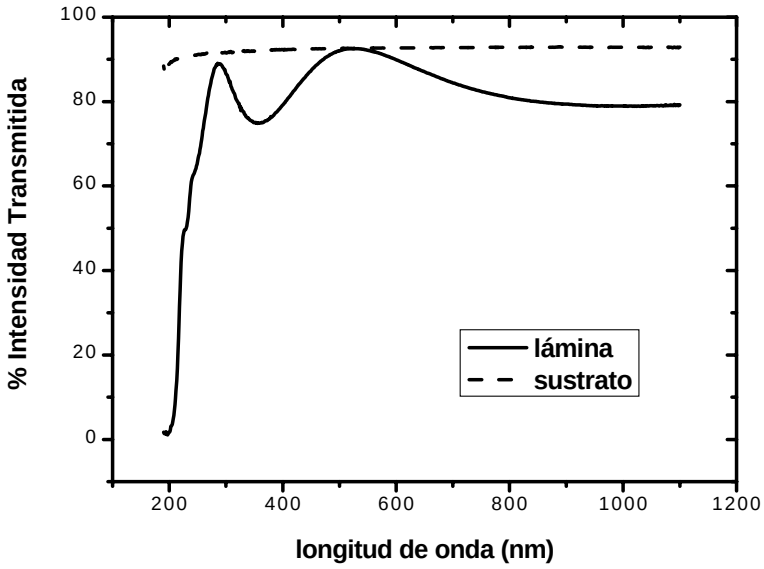


Fig. 20.- Espectro de transmisión UV-vis de una lámina delgada de $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

El método de Swanepoel (Swanepoel JPE (1983)) nos permite obtener el índice de refracción y el espesor de la lámina a partir de las posiciones de los máximos y mínimos del espectro de transmisión. Como ejemplo de los ajustes obtenidos, mostramos la Fig. 21, en la que ajustamos el índice de refracción experimental a una expresión $n(\lambda)=1.69+10^4/\lambda^2$ y un espesor de 1010 nm. En esta figura podemos observar el espectro experimental de transmisión, junto con el espectro resultante de la simulación y el espectro experimental del sustrato (sílice fundido) sin ninguna lámina depositada sobre él, utilizado como referencia.

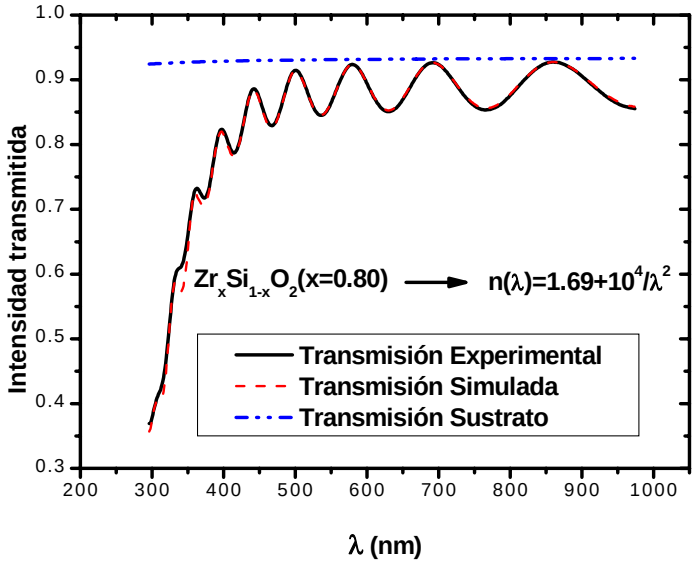


Fig. 21.- Espectros experimental y simulado de transmisión UV-Vis de una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.80 de 1010 nm de espesor.

Una vez conocido el índice de refracción de la lámina n(λ) y su espesor d, se puede calcular el coeficiente de absorción α(λ) a partir de la envolvente de los máximos

o de los mínimos del espectro de transmisión. Del valor del coeficiente de absorción α(λ) se obtiene directamente el coeficiente de extinción k(λ) ya que $\alpha = \frac{k\lambda}{4\pi}$.

3.4.2. Espectrometría de Reflectancia

Para las medidas de reflectancia hemos utilizado un espectrofotómetro de transformada de Fourier infrarrojo (BRUKER IFS-66) acoplado a un microscopio y operando ambos en el modo de reflexión, con un objetivo 4X y apertura numérica de 0.1 (ángulo de cono de luz ±5.7º). El rango de medidas realizadas se extiende desde 330 nm hasta 1175 nm, con una variación de 0.2 nm entre un dato y el siguiente. El espectro muestra mucho ruido en las longitudes de onda entre 350 y 450 nm, por lo que no utilizaremos esos datos a la hora de realizar los análisis.

Cuando un haz de radiación en el rango visible se hace incidir sobre una lámina delgada con un alto índice de refracción sobre un sustrato absorbente, el haz sufre reflexiones múltiples en las intercaras lámina-sustrato y lámina-aire. Si medimos la intensidad reflejada de la muestra, obtenemos un patrón de interferencias como el de la Fig. 22.

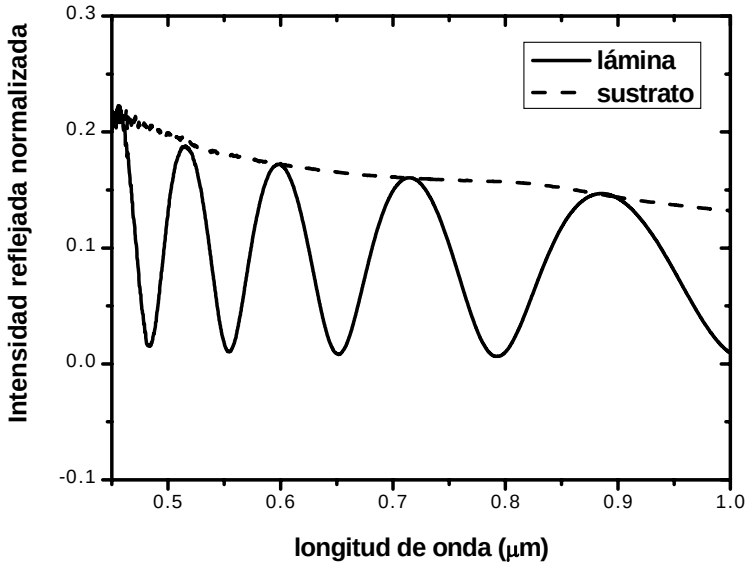


Fig. 22.- Espectro de reflectancia de una lámina delgada de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ y de un sustrato de Si dopado.

La reflectancia de los dos sustratos utilizados (Si intrínseco y Si dopado) es idéntica hasta los 1000 nm, Fig. 23. El sustrato de Si intrínseco es transparente a la radiación con longitud de onda superior a este valor y se producen entonces

interferencias debidas a reflexiones múltiples en la cara inferior del sustrato. Éstas se traducen en un aumento de la intensidad reflejada por el sustrato. Este aumento depende de diversos factores no controlables en nuestra experiencia, como el paralelismo entre ambas caras del sustrato o el tipo de pulido del sustrato. Es por eso por lo que definiremos este valor (1100 nm) como límite superior en nuestros análisis.

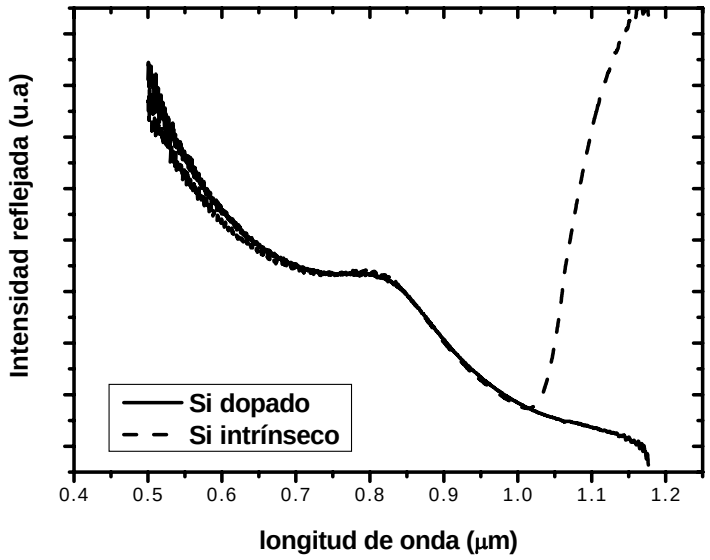


Fig. 23.- Espectros de reflectancia de un sustrato de Si intrínseco y un sustrato de Si dopado.

Al igual que en el caso anterior de los espectros de UV-vis en transmisión, la separación e intensidad de las oscilaciones depende del espesor e índice de refracción del sistema capa sustrato. Los espectros con los que trabajamos son los resultantes de dividir el espectro de reflectancia de la capa+sustrato entre aquél de un sustrato limpio que tomamos como referencia. Podemos obtener el índice de refracción de cada lámina analizada utilizando un programa informático diseñado para dicho fin. El mismo simula espectros considerando un sistema ideal de una capa transparente planoparalela depositada sobre un sustrato de Si. Los parámetros libres de la simulación son n_0, λ_0 y el espesor de la capa. Obtiene las distintas simulaciones para los valores de espesor de índice de refracción n que se encuentran entorno a una pareja de valores iniciales introducidos por el usuario. Finalmente, toma como solución aquélla que mejor se ajusta por mínimos cuadrados al espectro experimental. De esta manera obtenemos simulaciones como la que se muestra en la Fig. 24.

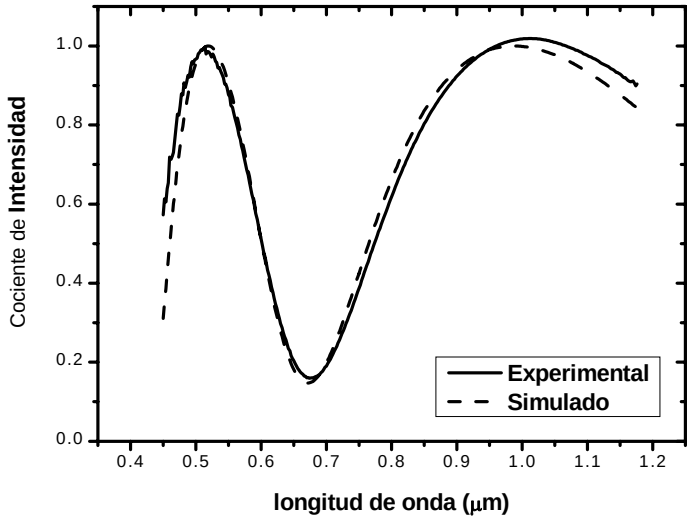


Fig. 24.- Espectro de reflectancia experimental y simulado de una lámina delgada de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.60 y 235 nm.

3.4.3. Elipsometría

Hemos calculado, también, el índice de refracción y espesor de algunas de nuestras capas mediante elipsometría espectrométrica. El elipsómetro espectroscópico utilizado es un sistema comercial SOPRA sito en Laboratoire de Metallurgie Physique de Poitiers. Los espectros se registraron en el rango de longitudes de onda entre 0.21 y 1.00 μm (con resolución de 0.01 μm) y a tres ángulos distintos (65º, 70º y 75º). La elección de estos ángulos se debe a que muestran una mayor sensibilidad por encontrarse próximos al ángulo de Brewster del sustrato de Si. El procedimiento de análisis consistió en aplicar una regresión de Cauchy al índice de refracción n(λ) y el coeficiente de extinción k(λ) para simular los parámetros obtenidos de la elipsometría.

3.4.4. Espectroscopia REELS

Se ha utilizado la técnica de espectroscopia de pérdida de energía de los electrones en reflexión (Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy, REELS) para obtener valores de la banda de energía prohibida, índice de refracción y coeficiente de extinción en el rango de energías de 5 a 90 eV. El cálculo de todas estas funciones, ajustando al espectro real, se ha realizado con el programa informático OPTEELS (Yubero "Optical Properties from Transmisión Electron Energy Loss Spectroscopy (OPTEELS)") desarrollado por Dr. Wencel de la Cruz y Dr. Francisco Yubero.

Hemos utilizado la técnica usando el espectrómetro VG ESCALAB 120 sito en el ICMSE. La energía del haz de electrones incidentes fue de 1500 eV. En la Fig. 25 mostramos un típico espectro de REELS.

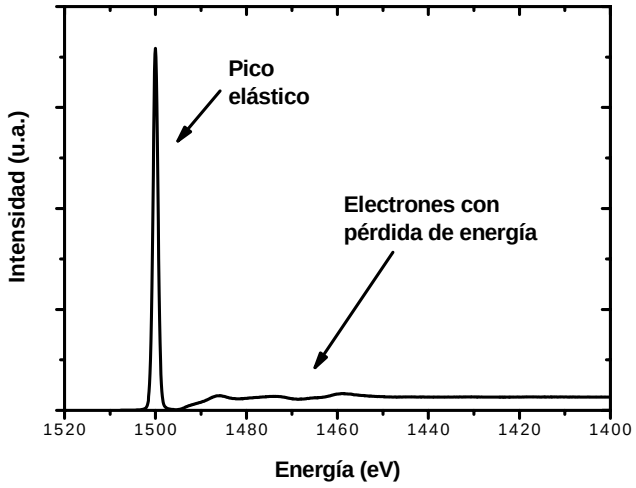


Fig. 25.- Espectro REELS a 1500 eV de una lámina delgada de $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

3.5. Propiedades eléctricas

Las medidas eléctricas las hemos realizado con la ayuda de los profesores Fabián Frutos Rayego (Departamento de Física Aplicada I de la Universidad de Sevilla) y José María Martín Olalla (Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla) en el laboratorio que gestiona Fabián Frutos en el grupo de "Materiales dieléctricos usados en electrotecnología" (Departamento de Física Aplicada I de la Universidad de Sevilla). Para contrastar el sistema experimental puesto a punto para el desarrollo de esta tesis, se ha realizado también la medida de algunas capas en un laboratorio contrastado y con amplia experiencia en este tipo de medidas eléctricas. Concretamente, se enviaron muestras al departamento de láminas delgadas de óxidos del Instituto de Ingeniería Eléctrica perteneciente a la Academia Eslovaca de Ciencias (IEE-SAS).

La puesta a punto de nuestro equipo consiste en una mejora sobre el sistema desarrollado para una tesis doctoral previa (A. Barranco. Tesis de doctorado (2002)). Para ello hemos estudiado diferentes métodos de deposición de contactos y la posibilidad de utilizar distintos elementos conductores (Al y Pt) para la fabricación de éstos. Se han realizado mejoras sobre el portamuestras que permitirán el análisis de una misma lámina en distintos equipos o en diferentes momentos sin que el proceso de cambios de las mismas en el equipo de medida suponga un riesgo de ruptura física de éstas. Se han realizado mejoras en el sistema de conexiones eléctricas encaminadas a conseguir medidas de corriente estables en el rango de los picoamperios. También se ha mejorado la adquisición de datos sugiriendo sucesivas mejoras al sistema de adquisición automática diseñado por algunos alumnos del profesor Fabián Frutos. Finalmente se ha conseguido que la adquisición de datos se realice de manera que se evite el estado transitorio que se produce durante los instantes iniciales en que se aplica tensión entre la

lámina y el sustrato y que producen una mala lectura de la corriente que atraviesa la lámina para una tensión aplicada determinada.

3.5.1. Campo de ruptura de dieléctrico

La fuerza dieléctrica de una lámina de óxido se expresa a menudo en términos del campo eléctrico para el que el aislante es dañado irreversiblemente y ha perdido sus propiedades aislantes. Existen diferentes métodos para medir este campo de ruptura dieléctrica (Verweij MJ (1996)):

a) Rampa de voltaje: se aplica una rampa con un potencial creciente de manera constante (dV/dt=cte) y se mide la intensidad que atraviesa el material. Ésta irá aumentando conforme aumenta el potencial hasta que se produce un salto brusco cuando se produce la ruptura.

b) Voltaje constante: se aplica una diferencia de potencial constante entre los extremos de la lámina y se mide el tiempo hasta la ruptura, que se produce de nuevo cuando la intensidad que atraviesa el material sube bruscamente por encima de un cierto límite prefijado.

c) Intensidad constante: también podemos producir la ruptura del material forzando una intensidad constante entre los extremos de la lámina de material.

En nuestro caso, hemos utilizado el método de la rampa de potencial aplicando un potencial creciente sobre las muestras con una fuente de tensión FUG MCN 700M-2000, capaz de suministrar tensión hasta 2000V e intensidad hasta 300 mA. La medida de la tensión la hemos llevado a cabo con un electrómetro Keithley 617 que nos permite medir corrientes de hasta pA. La tensión aplicada se hace llegar desde la fuente a la muestra a través de cables BNC y un hilo de tungsteno dirigido por una aguja conectada a un tornillo de precisión como se muestra en la Fig. 27 y Fig. 26.

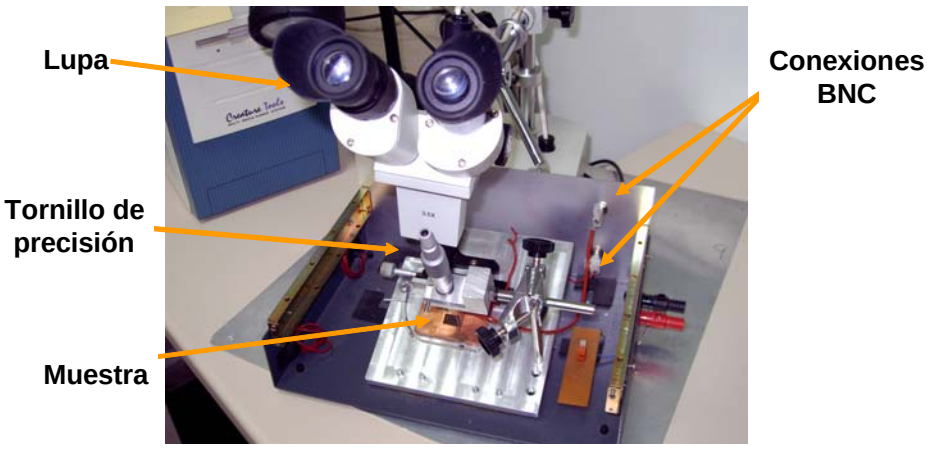


Fig. 26.- Fotografía del dispositivo experimental empleado para las medidas eléctricas.

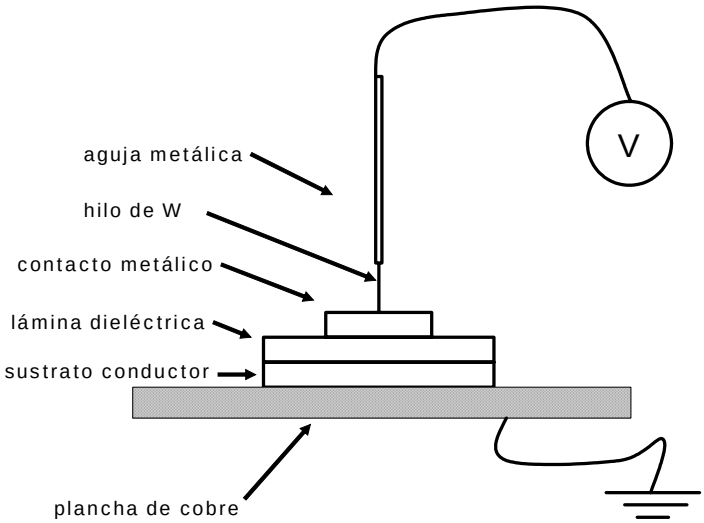


Fig. 27.- Esquema del dispositivo experimental utilizado en las medidas de campo de ruptura de dieléctrico y medidas de la constante dieléctrica.

Para poder aplicar la tensión y medir la intensidad es necesario depositar la lámina sobre un sustrato conductor, en nuestro caso un sustrato de Si dopado tipo n. Además, sobre la lámina debemos tener otro conductor, por lo que depositaremos sobre éstas una capa delgada utilizando una máscara que permite la creación de unos 100 a 200 contactos de 0.2 mm^2 sobre cada lámina. En unos casos hemos depositado por evaporación aluminio y, posteriormente, una capa de oro para poder distinguir los contactos eléctricos del resto del material, Fig. 28. Estos contactos eléctricos demostraron no tener buena adherencia, por lo que también hemos depositado contactos de platino por desvastado de un ánodo de platino con los iones de un plasma confinado. El alto número de contactos que deseamos depositar sobre cada lámina se debe a que la ruptura dieléctrica del óxido es un proceso de naturaleza estadística. Se encuentra que la distribución de probabilidad de ruptura se halla dividida en dos zonas: una de baja energía debida a defectos en el material y otra más alta debida a la ruptura intrínseca del mismo.

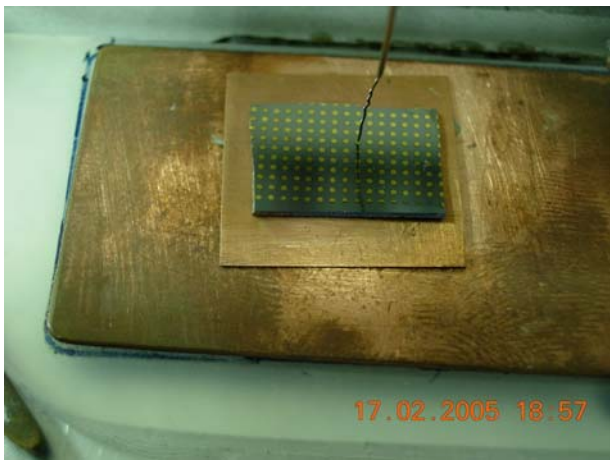


Fig. 28.- Fotografía de una lámina delgada de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ sobre la que se depositaron contactos de aluminio, recubiertos de oro, para la medida de sus propiedades eléctricas.

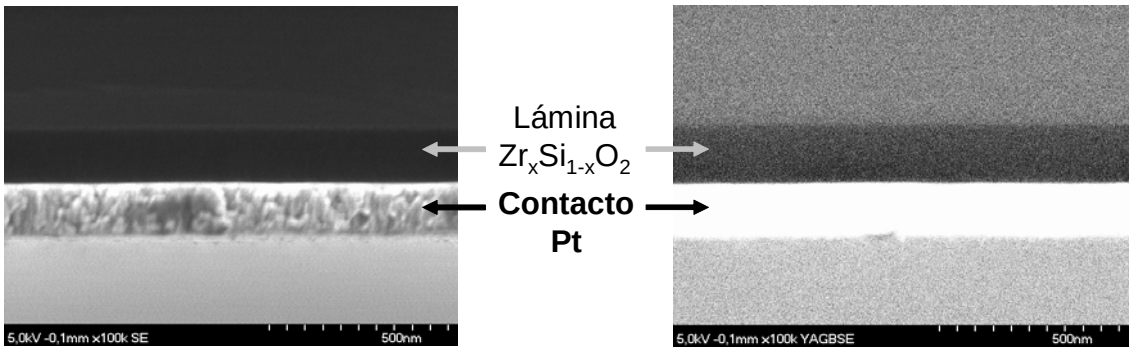


Fig. 29.- Imagen SEM de electrones secundarios y retrodispersados de un contacto de Pt depositado sobre una lámina delgada de $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

3.5.2. Permitividad dieléctrica

Comportamiento de una estructura MIS polarizada (en corriente continua).

En primer lugar describiremos el comportamiento de una estructura Metal Aislante Semiconductor (Metal Insulator Semiconductor, MIS). Supongamos una estructura MIS polarizada con un sustrato tipo n, con nivel de impurezas donadoras N_D y con la función de trabajo del metal alineada con el nivel de Fermi del semiconductor. En la situación inicial de no polarización, las bandas del semiconductor se encuentran paralelas. Llamaremos a esta situación bandas planas. En esta situación el nivel de Fermi del metal (E_{Fm}) se encuentra alineado con el nivel del Fermi del semiconductor (E_{Fs}), y éste por encima del nivel de Fermi correspondiente al nivel de Fermi del semiconductor intrínseco (E_{Fi}). Al polarizar la estructura aparecen tres zonas diferentes, dependientes de la polarización: situación de acumulación, situación de vaciamiento y situación de inversión. Éstas se muestran en la Fig. 30.

Situación de acumulación:

Si aplicamos un voltaje positivo V a la estructura, se produce un trasvase de electrones del metal al semiconductor a través de la fuente de potencial. Estos electrones, que son mayoritarios en el semiconductor, se acumulan en la intercara aislante/semiconductor hasta apantallar el campo eléctrico creado inicialmente. Este apantallamiento se produce cuando el exceso de electrones tiene carga acumulada igual

y de signo contrario a la carga positiva que queda en la intercara metal/aislante. Tras el apantallamiento el campo eléctrico en el aislante es constante, ya que no existe carga neta acumulada, y en el semiconductor el campo eléctrico sólo penetra hasta la zona en la que se haya la acumulación de carga, descendiendo hasta el valor cero donde ya no hay carga acumulada. El potencial es constante en el metal, decae de manera constante en el aislante, por tener campo eléctrico constante, y baja bruscamente hasta cero en la profundidad del semiconductor donde hay carga neta. Como la energía de los electrones se obtiene multiplicando el valor de la carga de éstos por el potencial, podemos obtener el nuevo diagrama de bandas invirtiendo el diagrama del potencial. Esto resulta en una curvatura de las bandas de energía. Además, la energía del nivel de Fermi del metal disminuye, y la curvatura de la banda de conducción del semiconductor aproxima los electrones de ésta próximos a la intercara al nivel de Fermi del semiconductor. La zona de las bandas más alejada de la intercara aislante/semiconductor, permanece horizontal ya que no existe en esta zona carga neta.

Situación de vaciamiento:

Cuando aplicamos un potencial negativo, entonces son los electrones del semiconductor procedentes de las impurezas donadoras los que pasan del semiconductor al metal, acumulándose en la intercara metal/aislante. El semiconductor se ve afectado entonces por un campo eléctrico que hace que los electrones de éste se redistribuyan dejando las impurezas que perdieron su electrón en la zona más próxima a la intercara aislante-semiconductor. Esta zona de vaciamiento llega hasta una profundidad tal que la carga positiva de los portadores es capaz de compensar la carga negativa acumulada en el metal. Si suponemos que la carga neta en el semiconductor es constante e igual a N_D, tendremos que el campo eléctrico en esta zona decrece de manera constante. En este caso las bandas se doblarán hacia arriba, quedando el nivel de Fermi del semiconductor más alejado de la banda de valencia en la zona próxima a la intercara aislante/semiconductor.

Situación de inversión:

Cuando el potencial negativo aplicado es lo suficientemente alto, el campo eléctrico en la zona de vaciamiento hace que las cargas móviles positivas del semiconductor, los huecos, se trasladen hasta la intercara aislante/semiconductor. La acumulación de huecos en la intercara puede ser tan alta como para curvar las bandas tanto que el nivel de Fermi del semiconductor se cruce con el nivel de Fermi intrínseco. En esta situación se ha superado la concentración de huecos del semiconductor intrínseco y se le llama situación de inversión.

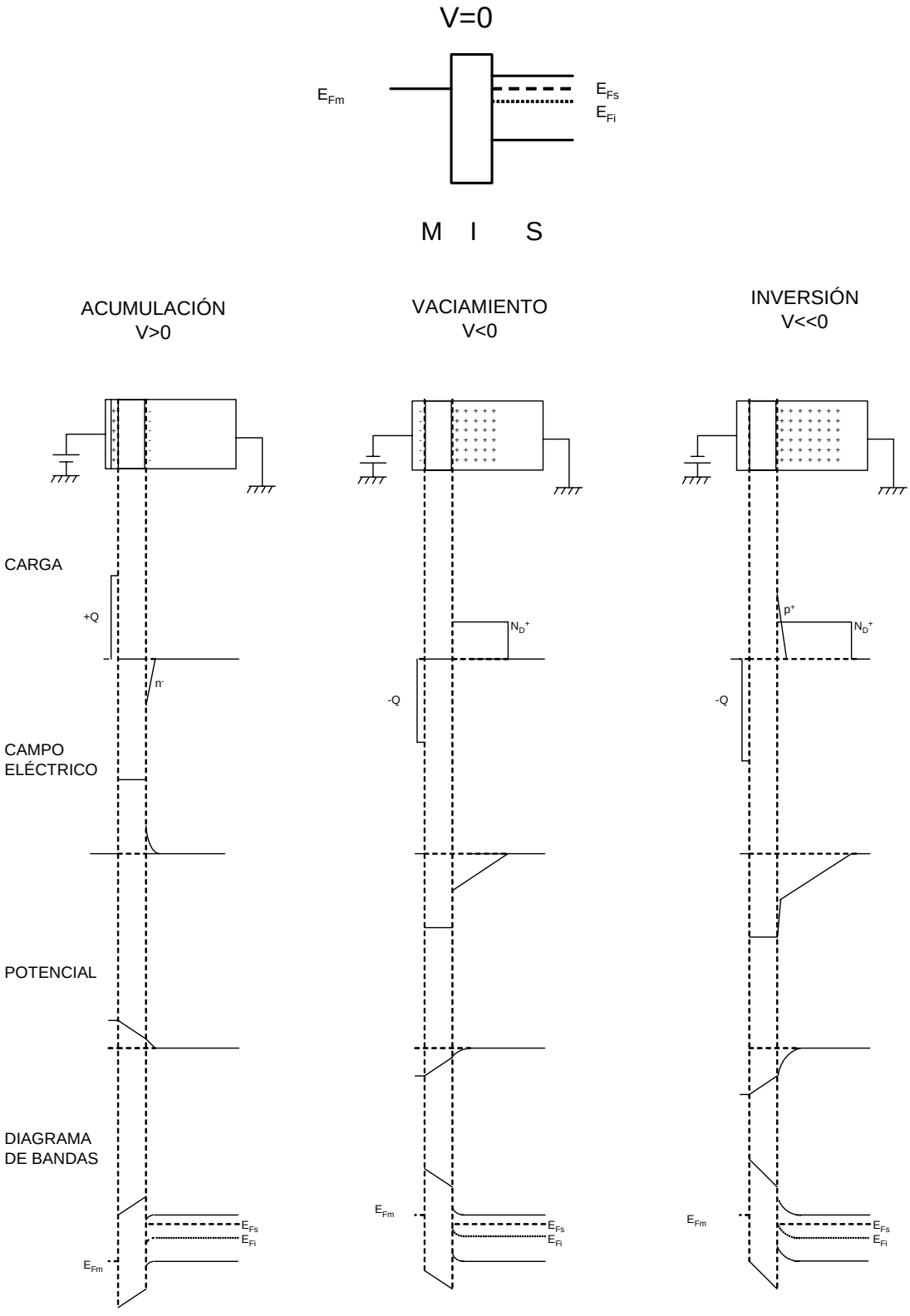


Fig. 30.- Esquema del funcionamiento de una estructura MIS ideal: diagrama de bandas 1) en ausencia de polarización (superior), 2) en acumulación (izquierda), 3) en vaciamiento (centro) y 4) en inversión (derecha).

Comportamiento capacitivo de una estructura MIS (en corriente alterna a alta frecuencia)

Al superponer un voltaje de alterna a una estructura MIS polarizada con un voltaje de continua V_g, se produce una variación de carga en el metal y en el semiconductor. Las variaciones de cargas en el semiconductor se pueden producir en la intercara aislante/semiconductor o en el interior dependiendo de la polarización y de la estructura y de la frecuencia de la señal de alterna. Hemos trabajado siempre utilizando alta frecuencia de 100 kHz.

Se puede demostrar, que la capacidad de una estructura MIS polarizada se puede simular por dos capacidades en serie, una debida al aislante (C_{ais}) y otra debida al semiconductor (C_{sem}).

En la situación de acumulación, todos los portadores de carga del semiconductor se encuentran acumulados en la intercara aislante/semiconductor. En este caso no hay contribución de la capacidad del semiconductor y la capacidad en acumulación (C_{ac}) es igual a la capacidad del aislante.

$$\frac{1}{C_{ac}} = \frac{1}{C_{ais}}$$

En la situación de vaciamiento, existe en el semiconductor una región de carga fija debida a las impurezas donadoras ionizadas. Esta región contribuye a la capacidad del semiconductor (C_{sem}) con un valor inversamente proporcional al espesor de la zona de vaciamiento. Como las capacidades del semiconductor y del aislante se encuentran en serie, ahora la capacidad total medida (C_{vac}) disminuye resultando

$$\frac{1}{C_{vac}} = \frac{1}{C_{ais}} + \frac{1}{C_{sem}}$$

Por último, en la situación de inversión, la zona de vaciamiento alcanza el espesor máximo que no aumenta aunque siga aumentando el voltaje negativo en la puerta. La contribución del semiconductor será en este caso $C_{sem}\,(em)$ y la capacidad en inversión (C_{inv}) alcanza un mínimo constante tal que

$$\frac{1}{C_{inv}} = \frac{1}{C_{ais}} + \frac{1}{C_{sem}(em)}$$

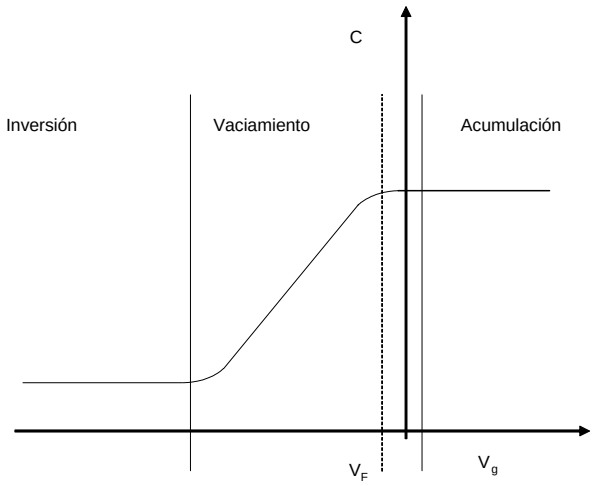


Fig. 31.- Característica C-V de una estructura MIS a alta frecuencia.

El caso de una estructura real presenta desviaciones respecto a la situación ideal. En primer lugar, el nivel de Fermi del semiconductor y la función de trabajo no suelen estar alineadas, Fig. 32, y es necesario aplicar un potencial positivo para lograr la situación de bandas planas. La presencia de cargas fijas en el aislante supone otra desviación de la idealidad. Estas cargas se engloban en tres tipos: carga fija, carga móvil y carga atrapada. La última desviación es la presencia de trampas o estados intermedios en la intercara aislante/semiconductor. El origen de estos estados se encuentra en el cambio brusco entre la estructura del semiconductor (normalmente cristalino) y el aislante (usualmente amorfo).

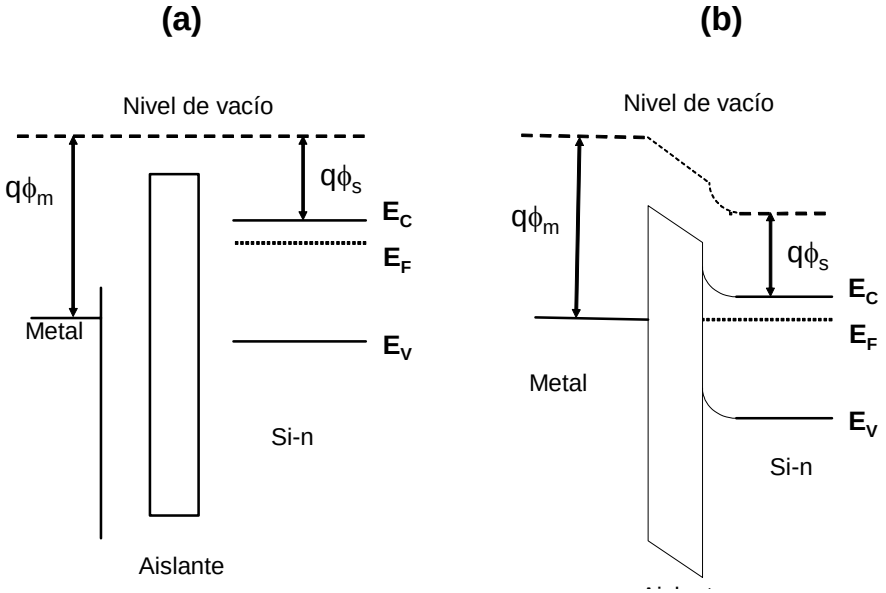


Fig. 32.- (a) Diagrama de bandas de energía de un metal aislado y un semiconductor aislado separados por un aislante. (b) Diagrama de bandas de energía de un diodo MIS en equilibrio térmico.

Llamamos potencial de bandas planas V_{FB} al potencial que es necesario aplicar para que las bandas de energía semiconductor sean horizontales, esto es que no haya acumulación de carga neta en el semiconductor (Sze "Semiconductor Devices. Physics and Technology" (1985)). La presencia de cargas fijas en el óxido es la responsable, junto con la diferencia de la función trabajo entre el contacto metálico y el sustrato, del desplazamiento del potencial de bandas planas.

Se define el potencial umbral V_{th} como aquél potencial de puerta necesario para lograr una fuerte inversión en los portadores de carga del sustrato (Sze "Semiconductor Devices. Physics and Technology" (1985)). Es ésta una magnitud importante ya que son estos portadores los responsables de producir la corriente entre la fuente y el drenador del Transistor de efecto campo MOS (MOS Field Effect Transistor) MOSFET.

Teniendo todo esto en cuenta podemos conocer la permitividad dieléctrica del aislante midiendo la capacidad de la estructura MIS en la zona de acumulación. Para ello sólo debemos hacer uso de la expresión que nos da la capacidad de un condensador de placas plano-paralelas

$$C = \frac{S \cdot \kappa \cdot \varepsilon_0}{t}$$

donde S es la superficie del contacto metálico que hemos depositado, t es el espesor de la lámina aislante, κ es la permitividad de la lámina y ε_0 es la constante dieléctrica del vacío. En la práctica, sustituyendo los valores de las constantes obtenemos

$$\kappa = A_0 \cdot \frac{C \cdot t}{S}$$

donde $A_0 = 1.13 \cdot 10^{-4}$(mm/pF), C expresada en pF, S expresada en mm^2 y t (conocido por SEM) expresado en nm.

Hemos utilizado un puente de capacidades LCR, 2150 VideoBridge de la marca ESI aplicando una tensión en alterna de 20 mV y frecuencia de 100 kHz (la máxima del equipo). Para suministrar la señal de tensión continua, hemos conectado al puente de capacidades un equipo Kethley 617 en modo fuente de tensión.

Es crítico conocer con la mayor exactitud posible el área del contacto metálico ya que errores del 15% en el diámetro de éste se transformarían en errores de más de un 30 % en el área, y por lo tanto en la permitividad calculada. Para conocer de manera

exacta el área del contacto metálico depositado sobre el aislante hemos hecho uso de un microscopio óptico conectado a una cámara fotográfica. En la Fig. 33 se muestra una de las imágenes obtenidas de un contacto metálico depositado sobre una de las láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

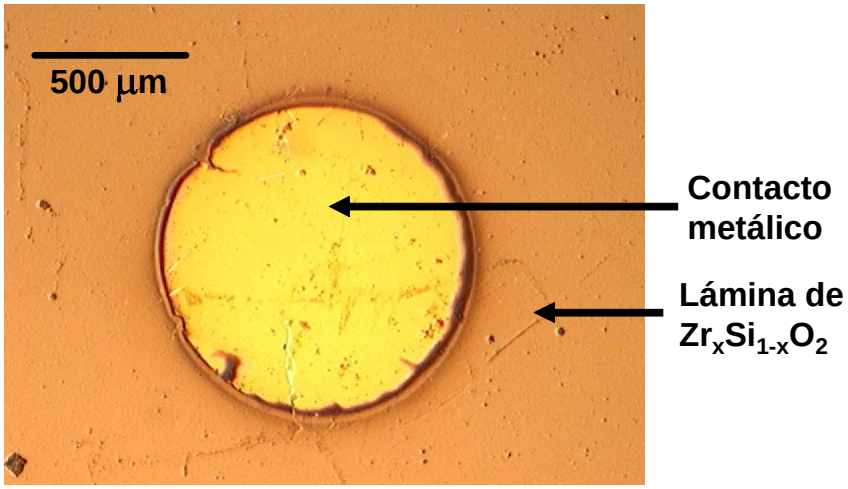


Fig. 33.- Fotografía de contacto metálico sobre una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS FINAS $Zr_xSi_{1-x}O_2$ PREPARADAS POR IBICVD A TEMPERATURA AMBIENTE

4.1. Introducción

Las propiedades de las láminas delgadas sintetizadas están controladas por su microestructura, composición y naturaleza química. En este capítulo estudiaremos la caracterización morfológica, química y elemental de las muestras fabricadas.

Los espesores de las capas estudiadas se encuentran entre 50 y 800 nm. El límite superior se refiere al valor por encima del cuál tenemos problemas de delaminación debido a la alta tensión en las capas. La magnitud de la tensión es un parámetro crítico en la fabricación de láminas delgadas y determina las posibles aplicaciones de éstas. El concepto de tensión se refiere a la tensión requerida para producir una cierta deformación o tirantez (González-Elipe Low Energy Ions Assisted Film Growth (2002)). Un material sujeto a tensiones sufre un cambio en sus dimensiones. Para una lámina delgada depositada sobre un sustrato plano, la tensión experimentada por la lámina es biaxial, esto es, que actúa en los dos ejes principales del plano de la lámina. En el equilibrio, el momento de la fuerza producida por la tensión en la lámina debe ser igual al producido por la tensión en el sustrato. Para igualar estos momentos el sustrato se dobla. La tensión de la lámina aumenta con el espesor de ésta. Cuando la tensión acumulada a lo largo de todo el espesor alcanza un valor crítico puede ocurrir delaminación. Algunas de nuestras láminas más gruesas han alcanzado estos valores de la tensión y han sufrido delaminación para espesores mayores de 800 nm. En la Fig. 34 puede observarse una lámina sin delaminación (a) y otra que ha sufrido delaminación (b).

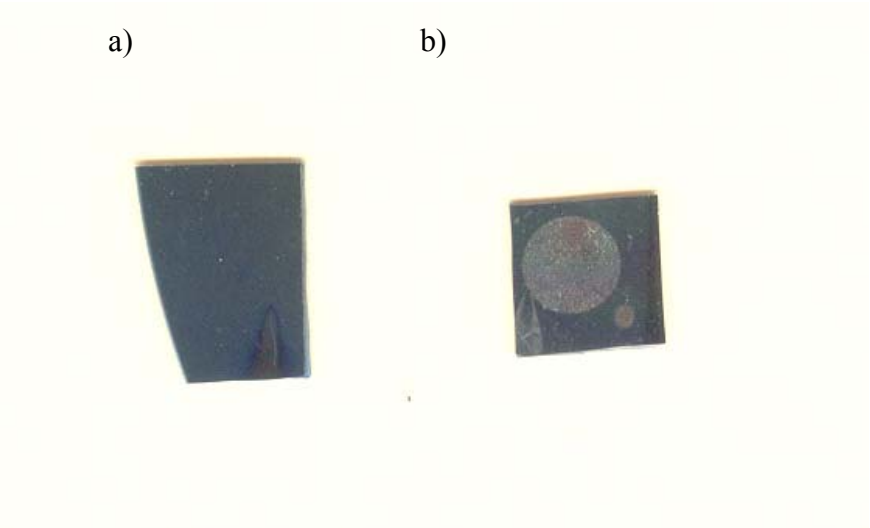


Fig. 34.-Fotografía en la que se puede apreciar (a) una lámina de ZrO_2 que no ha sufrido delaminación junto a (b) una lámina de ZrO_2 de 1200 nm de espesor que sí ha sufrido la delaminación La zona en la que se aprecia de la delaminación es aquélla comprendida dentro del círculo.

En primer lugar estudiaremos las capas finas de los óxidos sencillos (SiO_2 y ZrO_2), para posteriormente abordar el problema de las capas mixtas y ver la relación de éstas con las de los óxidos sencillos.

4.2. Capas SiO_2 preparadas por IBICVD a temperatura ambiente

Las capas caracterizadas en este apartado se fabricaron según la metodología descrita en el apartado 2.2. usando como precursor volátil trietoxisilano (TrOS).

4.2.1. Morfología

Debido al método de fabricación (IBICVD) esperamos que nuestras muestras sean muy compactas, amorfas y lisas. Como primera aproximación al problema, podemos utilizar la microscopia SEM. A partir de las imágenes de SEM, podemos observar que las muestras son lisas en la escala de 5 nm y amorfas, pues no muestran ningún principio de estructura. Fig. 35.

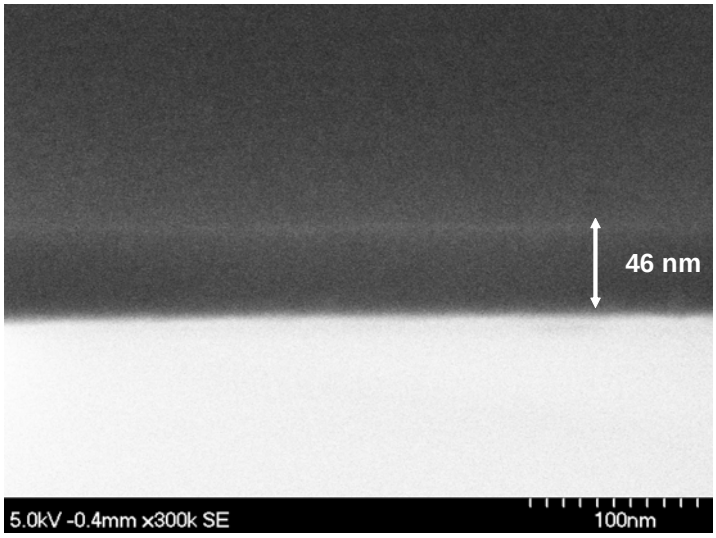


Fig. 35.- Imagen SEM de la sección transversal de una lámina de SiO_2 de 46 nm de espesor asistida en su crecimiento con iones de 400 eV de energía.

Podemos observar diferencias en microestructura entre láminas sintetizadas con iones de 200 eV y 400 eV de energía, siendo las primeras menos compactas y planas que las segundas, como se puede observar en la Fig. 36 (a) y (b). Las muestras de SiO_2 preparadas con 200 eV presentan una cierta microestructura granular con granos de 50

nm aproximadamente. Esta microestructura se vuelve más difusa al preparar las muestras a 400 eV.

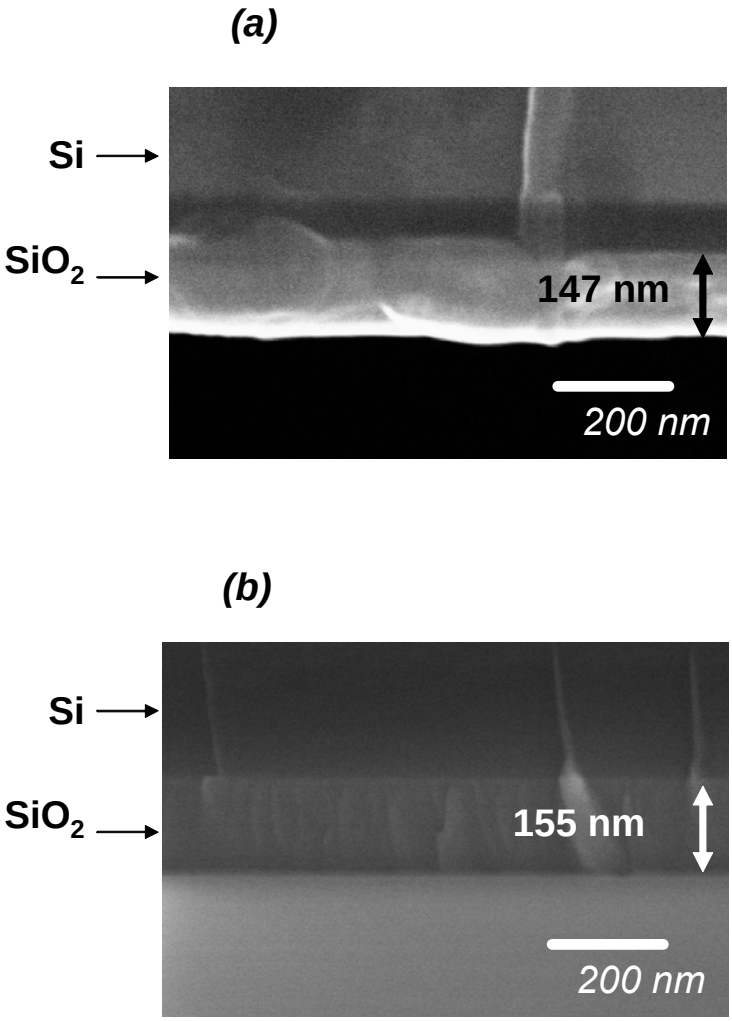


Fig. 36.- Imagen SEM de la sección transversal de (a) una lámina de SiO_2 de 147 nm de espesor asistida en su crecimiento con iones de 200 eV de energía y (b) una lámina de SiO_2 de 155 nm de espesor asistida en su crecimiento con iones de 400 eV de energía.

Las imágenes SEM de las distintas muestras también nos permiten afirmar que las láminas depositadas poseen una buena adherencia al sustrato, independientemente del espesor y del método de preparación.

La microscopía AFM realizada a una de las películas (SiO_2 de 46 nm) revela que ésta tiene una rugosidad rugosidad media (rms) sobre una superficie de 1μmx1μm menor de 0.5 nm. Este resultado era esperado y coincide con los ya publicados por el grupo de investigación en el que se realiza el trabajo (Barranco TSF (2001)).

4.2.2. Caracterización química

Caracterización química superficial: XPS

Mediante XPS podemos proceder a la caracterización superficial de las capas. En la Fig. 37 observamos un espectro típico de las muestras de SiO_2 sintetizadas. En él podemos apreciar únicamente señales de fotoelectrones de oxígeno (O1s, OKLL), silicio (Si2p, Si2s) y pequeñas trazas de carbono a una energía de enlace entorno a 285 eV. El pico correspondiente a los fotoelectrones de Si 2p tiene energía de enlace 103.3 eV. El parámetro Auger adquiere un valor de 1711.4 eV. Ambos valores son los característicos de Si^{4+} en SiO_2.

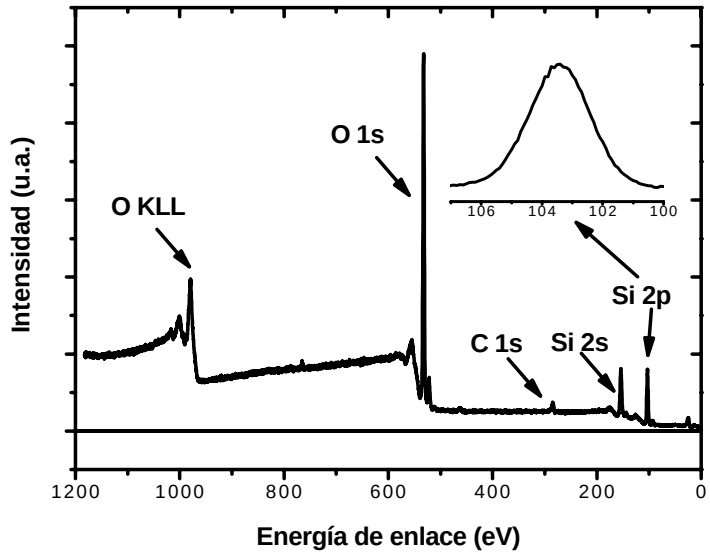


Fig. 37.- Espectro de XPS de una lámina de SiO_2 cuyo crecimiento fue asistido con iones de 400 eV de energía.

Cabe mencionar que no se obtuvieron diferencias significativas en los espectros XPS adquiridos al variar la energía de los iones o la mezcla del gas de bombardeo y tampoco al someter las muestras al proceso de recocido a 30 ºC.

Caracterización química de volumen: FTIR

La espectroscopia FTIR nos indica los tipos de enlace y grupos funcionales presentes en las láminas sintetizadas. Así, para láminas de SiO_2 podemos observar en la Fig. 38 los modos ópticos transversales de de los grupos Si-O-Si identificados como un modo "rocking" (TO_1 a ~ 460 cm^{-1}), un modo "bending" (TO_2 a ~ 800 cm^{-1}) y el modo "stretching" asimétrico (TO_3 a ~ 1060 cm^{-1}). Destaca también la presencia de un hombro entorno a 1150 cm-1, resultado de la superposición de un modo longitudinal (LO_4) y un modo transversal (TO_4) (Barranco TSF (2001)). No hay una cantidad

significativa de grupo hidroxilo (-OH) incorporado en las capas puesto que la señal característica de Si-OH a 950 cm^{-1} no aparece y la banda de 3000-3500 cm^{-1} es débil. Tampoco se aprecian restos de grupos CH_n a 2900 cm^{-1} (Barranco TSF (2001)) que pudieran provenir de restos de precursor no descompuesto. La fuerte presencia de los modos TO_4 y LO_4 formando un hombro en torno a 1150 cm^{-1} junto al modo "stretching" del Si-O-Si es también indicativa del desorden de las muestras (Lange JAP (1989)). La espectroscopia FTIR nos muestra, por todo lo explicado anteriormente, que las capas sintetizadas tienen composición de SiO_2.

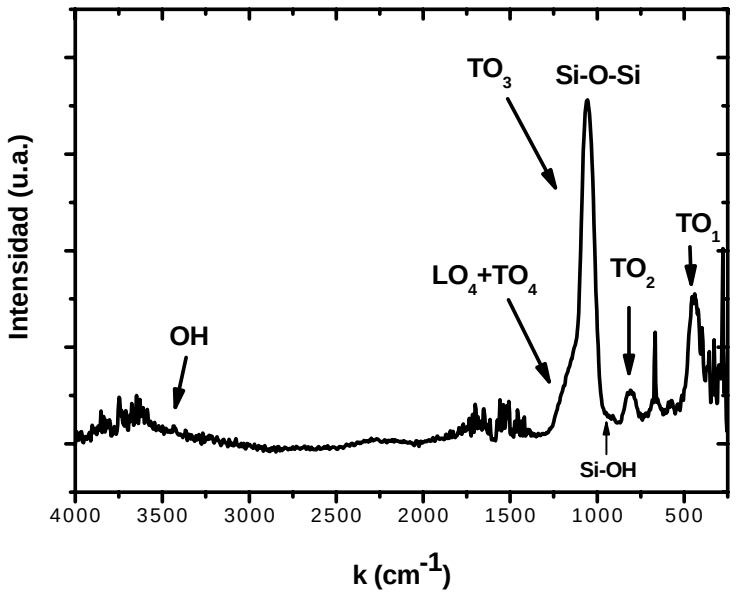


Fig. 38.- Espectro FTIR de una lámina de SiO_2 de 157 nm de espesor asistida en su crecimiento con iones de 400 eV.

Cabe mencionar que no se obtuvieron diferencias significativas en los espectros FTIR adquiridos al variar la energía de los iones o la mezcla del gas de bombardeo y tampoco al someter las muestras al proceso de recocido a 300 ºC.

4.2.3. Caracterización atómica elemental

Perfil de concentración elemental

Con el fin de confirmar la homogeneidad en la estequiometría para todo el espesor de la capa, se realizaron medidas de RBS. En estas se eligió una energía lo suficientemente baja como para que el poder de frenado nos permitiera una correcta resolución en profundidad en los espectros obtenidos. En la Fig. 39 se presenta uno de los espectros obtenidos junto a la simulación correspondiente. En esta figura podemos

observar el buen ajuste entre el espectro simulado por el programa SIMNRA, al introducir una composición de SiO_2 de 420 nm homogénea en profundidad, y el espectro experimental. El leve ascenso de la señal de Si en el espectro a medida que disminuye la energía de las partículas retrodispersadas se debe a que éstas provienen de regiones de la capa más alejadas de la superficie. Las partículas alfa llegan con menor energía a estas regiones más profundas de la muestra y el proceso de retrodispersión tiene, por lo tanto, una sección eficaz mayor. Este tipo de ajustes a simulaciones de láminas con composición homogénea en profundidad nos permiten afirmar que las láminas de SiO_2 resultaron tener una composición elemental homogénea en profundidad.

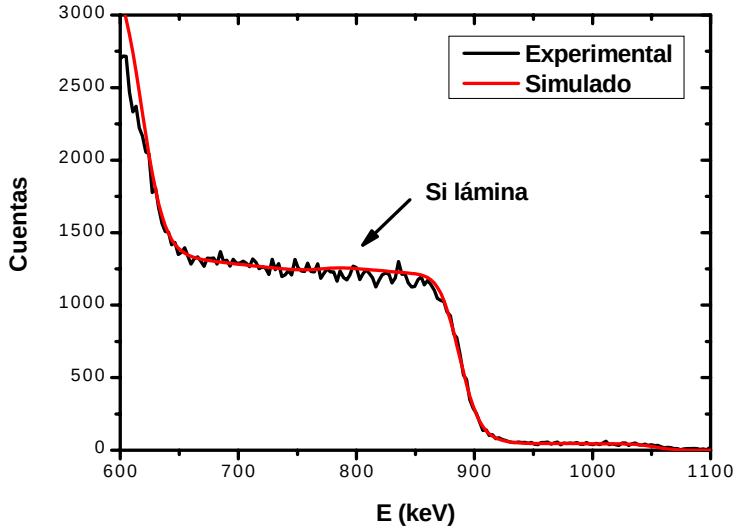


Fig. 39.- Espectro experimental y simulado de una lámina de SiO_2 de 420 nm de espesor homogénea en profundidad.

Contenido en Ar

La técnica RBS nos permite determinar si existe presencia de Ar en las láminas cuyo crecimiento se asistió usando iones de este elemento junto con iones O_2^+, En la Fig. 40 se muestran dos espectros normalizados (divididos entre la carga de iones acumulada para cada espectro) de dos láminas de SiO_2 asistidas con diferentes mezclas de iones y depositadas sobre sustrato de Si. Sólo apareció Ar incorporado en las capas cuando la relación de presiones parciales P_{Ar}/P_{O2} fue significativamente superior a 5. En todos estos casos la concentración del elemento resultó menor o igual al 1.0 % at, distribuido uniformemente en toda la profundidad de la lámina.

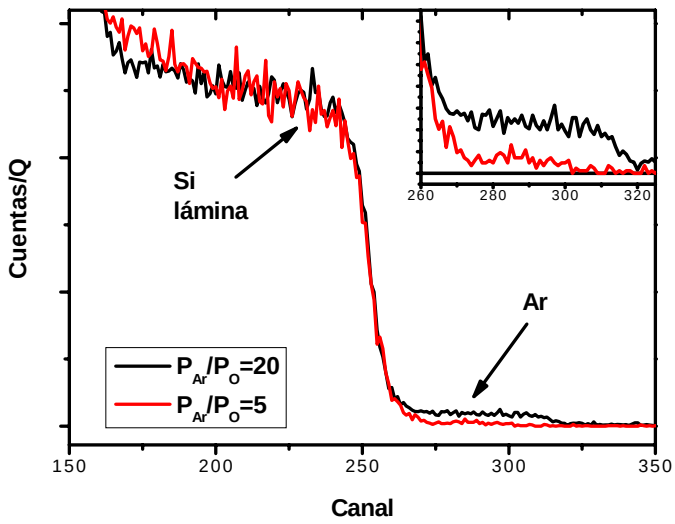


Fig. 40.- Espectros normalizados de RBS de muestras de SiO_2 en las que P_{Ar}/P_{O2} introducidos en el cañón de iones fue 20 y 5.

Contenido en H

Utilizando la técnica ERDA, junto con RBS y NRA, hemos determinado la concentración de H en las muestras. En la Fig. 41 observamos espectros típicos de ERDA. La zona de más alta energía (canales más altos) corresponderá a partículas desplazadas de la superficie de la muestra, mientras que la región de menor energía corresponderá a partículas desplazadas de regiones más alejadas de la superficie. La concentración de H obtenida debe ser tenida en cuenta de manera cautelosa puesto que para las capas más delgadas, no somos capaces de diferenciar el H presente en superficie por contaminación atmosférica y aquél intrínseco de las láminas. Si nos fijamos exclusivamente en las muestras más gruesas, observaremos que a medida que introducimos Ar en la mezcla de gases con la que se producen los iones, los espectros ERDA normalizados varían muy poco.

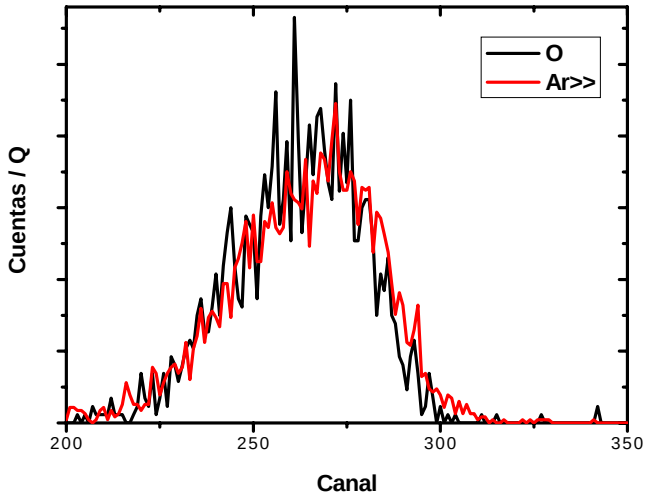


Fig. 41.- Espectros ERDA normalizados de dos láminas de SiO_2 de 165 nm de espesor asistidas en su crecimiento con iones O_2^+ y mezclas de iones O_2^++Ar^+ (Ar>>).

Tras realizar simulaciones con el programa SIMNRA y tener en cuenta las concentraciones de los distintos elementos, obtenemos una pequeña variación en la concentración de H a medida que aumentamos la concentración de Ar en la mezcla de gases que utilizamos para obtener los iones que asisten el crecimiento de las láminas. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 42, en la que vemos que estos valores varían desde un 9 %at cuando asistimos con iones O_2^+ acelerados con energía de 200 ó 400 eV, para disminuir ligeramente hasta un 7 %at cuando utilizamos mezcla de iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) con energía de 400 eV.

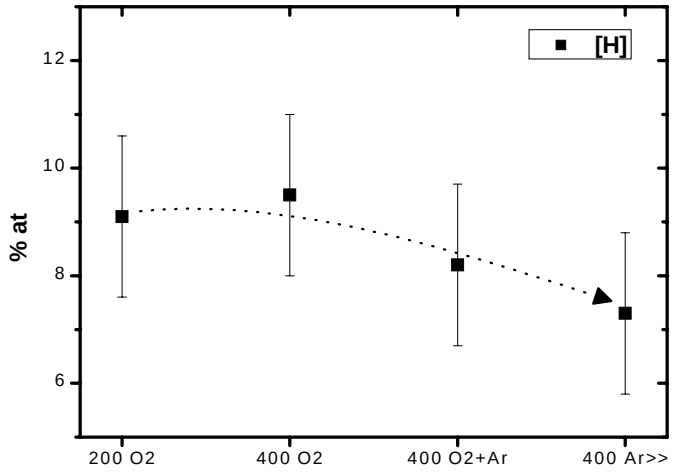


Fig. 42.- Concentración % at. de H para láminas de SiO_2 asistidas en su crecimiento con diferentes energías y mezclas de iones.

Contenido en C

En la Fig. 43 se puede observar que el contenido en C de las láminas estudiadas varía desde 0.6 % at. para muestras preparadas con iones O_2^+ acelerados con energía de 200 ó 400 eV, para disminuir hasta 0.3 at % cuando utilizamos mezcla de iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) con energía de 400 eV.

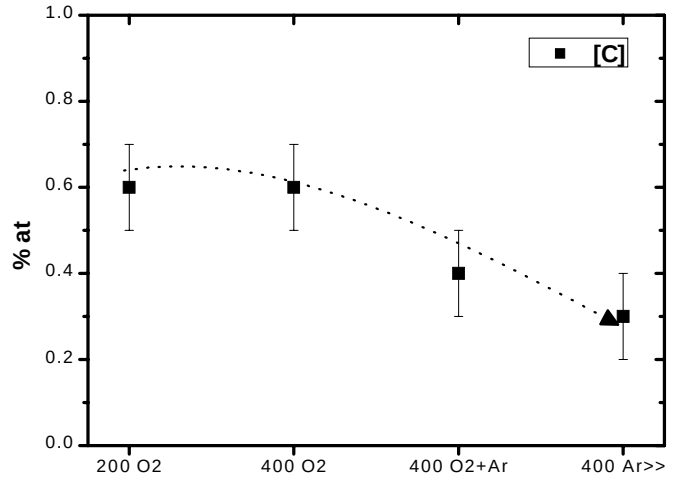


Fig. 43.- Concentración % at. de C para láminas de SiO_2 asistidas en su crecimiento con diferentes energías y mezclas de iones.

Contenido en O

Al respecto de la concentración relativa [O]/[Si], se observa en la Fig. 44 que en las muestras preparadas con iones O_2^+ de 200 ó 400 eV es ligeramente superior ([O]/[Si]≈2.1) que se la mezcla de iones de bombardeo está enriquecida con iones Ar^+ ([O]/[Si]≈2.0).

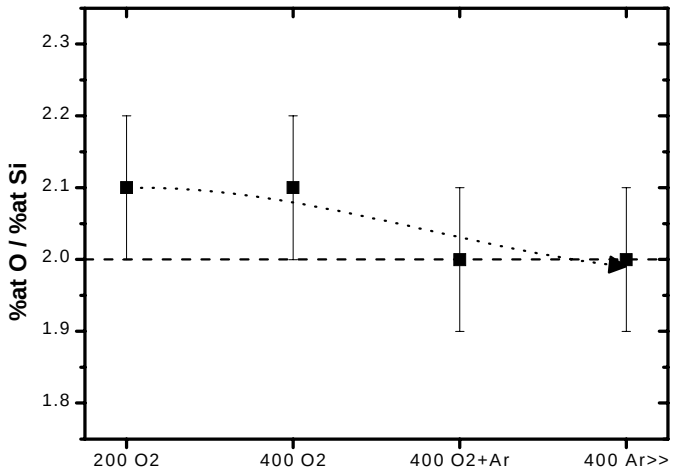


Fig. 44.- Cociente [O]/ [Si] para láminas de SiO_2 asistidas en su crecimiento con distintos tipos de iones y energías.

4.2.4. Efecto del recocido

En las siguientes páginas se mostrará el efecto que se produce sobre las distintas concentraciones elementales al someter a un proceso de recocido a una temperatura de 300 ºC durante 300 minutos en atmósfera de aire.

En la Fig. 45 se muestran los espectros de NRA normalizados de una lámina de SiO_2 de 157 nm de espesor crecida con mezcla de iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) antes y después del recocido. Podemos observar que el pico más intenso correspondiente a los protones procedentes de la reacción nuclear con los núcleos de O es igual de intenso para la muestra antes de calentar que para la muestra calentada. En este espectro podemos apreciar también la señal correspondiente a la reacción nuclear con los núcleos de C. También esta señal permanece con la misma intensidad en el espectro de la muestra antes de ser calentada y en el espectro de la muestra sometida a recocido.

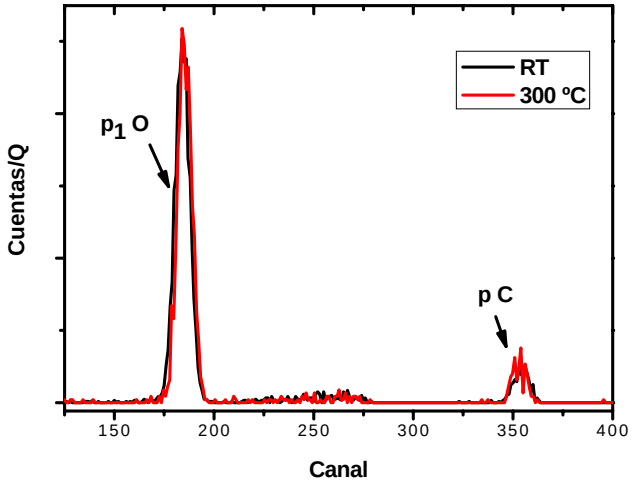


Fig. 45.- Espectros NRA normalizados en los que se observa que no varía la concentración de O y C en una muestra de SiO_2 de 157 nm antes y después de ser sometida a un recocido de 300 ºC.

En la Fig. 46 se muestran los espectros RBS normalizados de una lámina de SiO_2 de 376 nm de espesor crecida con mezcla de iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) antes y después del recocido. Se puede apreciar en la señal de Ar una ligera disminución de la señal en superficie.

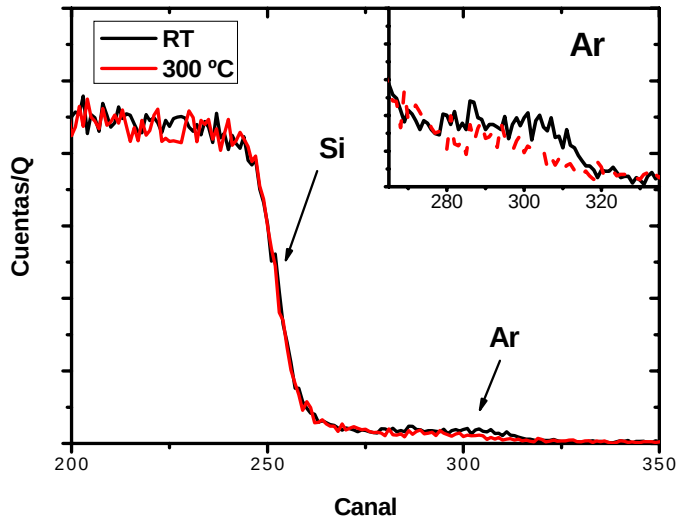


Fig. 46.- Espectros RBS normalizados en los que se observa la señal de Ar en una muestra de SiO_2 antes y después de ser sometida a un recocido de 300 ºC.

En la Fig. 47 se muestran los espectros ERDA normalizados de una lámina de SiO_2 de 33 nm de espesor crecida con mezcla de iones O_2^++Ar^+ antes y después del recocido. No se aprecian cambios significativos entre la señal de los núcleos de H desplazados de la muestra antes del recocido y los de la muestra sometida a recocido. Para el espectro de la muestra recocida la fluctuación estadística es muy alta por ser muy pequeño el número de cuentas que obtenemos para esta señal, debido al efecto

combinado de la sección eficaz y la concentración atómica. Esta alta fluctuación estadística puede dar lugar a errores en la cuantificación del H, por lo que los resultados deben ser tomados con precaución y teniendo en cuenta una amplia barra de error experimental.

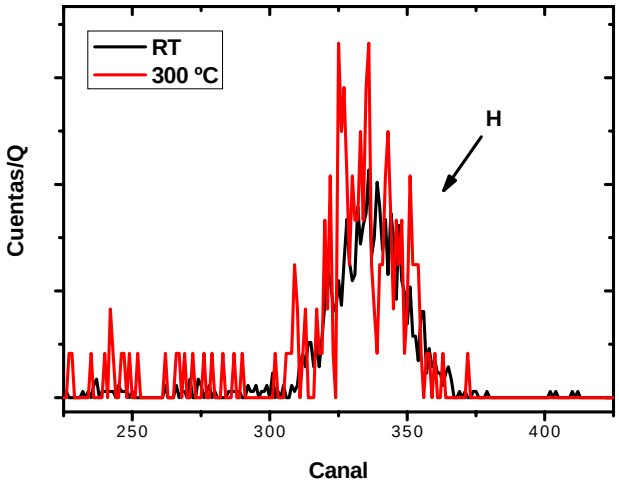


Fig. 47.- Espectros ERDA normalizados en los que se observa que no varía la concentración de H en una muestra de SiO_2 antes y después de ser sometida a un recocido de 300 ºC durante 300 minutos en atmósfera de aire.

En resumen, las distintas técnicas IBA utilizadas nos llevan a afirmar que no se aprecia variación significativa de las capas de SiO_2 antes y después de ser sometidas al tratamiento de recocido descrito al principio del apartado, salvo una ligera disminución de la concentración de Ar próxima a la superficie en las muestras de SiO_2 preparadas con gas de bombardeo mayoritario en Ar (Ar>>) y energía de los iones de 400 eV.

4.3. Capas ZrO_2 preparadas por IBICVD a temperatura ambiente.

4.3.1. Morfología.

En la Fig. 48 se muestran diferentes imágenes SEM de capas de ZrO_2 asistidas con distintos tipos de iones y de distintas energías. La figura (a) corresponde a una lámina de 145 nm de espesor crecida con iones O_2^+ a 200 eV, la (b) a una lámina de 141 nm de espesor crecida con iones O_2^++Ar^+ a 400 eV, la (c) a una lámina de 47 nm de espesor crecida con iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) a 400 eV y la (d) a una lámina de 123 nm de espesor crecida sólo con iones Ar^+. En las imágenes podemos observar que todas las capas son amorfas. Podemos apreciar cómo la estructura globular presente en láminas crecidas con iones O_2^+ desaparece a medida que introducimos una cantidad los

suficientemente alta ($P_{Ar}/ P_{O2} > 5$) de Ar (Fig. (c) y Fig. (d)) en la mezcla de gases introducidos en el cañón de iones. La microscopia SEM también nos mostró que las láminas son lisas en el orden de lo nm, que es la resolución que permite la técnica de análisis.

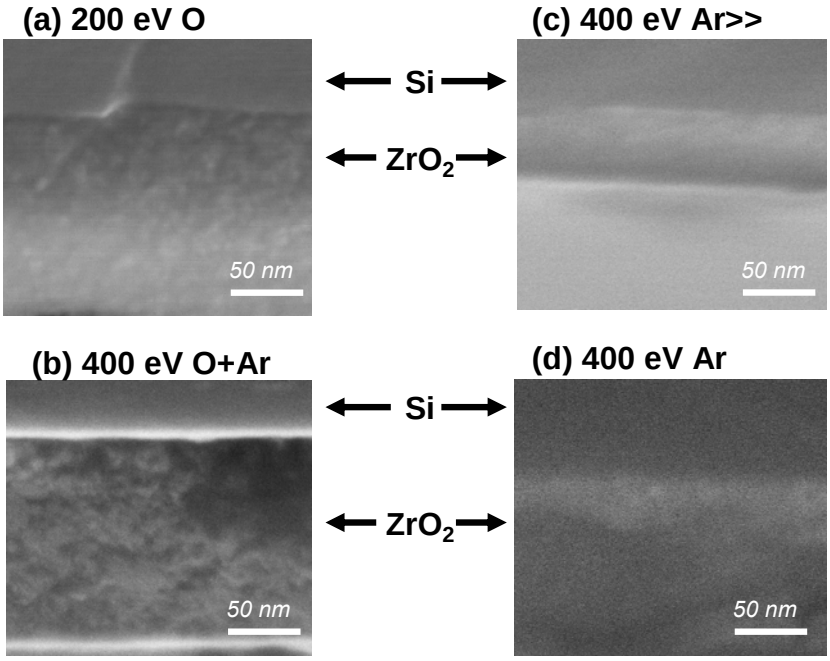


Fig. 48.- Imágenes SEM de láminas de ZrO_2 asistidas en su crecimiento con (a) iones O_2^+ a 200 eV, (b) iones O_2^++Ar^+ a 400 eV, (c) iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) a 400 eV, y (d) iones Ar^+ a 400 eV.

4.3.2. Caracterización química.

Caracterización química superficial: XPS

En la Fig. 49 se muestra un espectro XPS característico de una lámina delgada de ZrO_2. Este caso corresponde a una lámina de 47 nm de espesor crecida con una mezcla de iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) a 400 eV de energía. En el espectro podemos apreciar únicamente señales de fotoelectrones correspondientes al zirconio (Zr3d) y oxígeno (O1s, OKLL). También encontramos fotoelectrones de átomos de carbono formando enlaces en forma de carburos y carbonatos.

La espectroscopia XPS nos muestra que las capas sintetizadas tienen composición de ZrO_2. Mediante XPS podemos proceder a la caracterización superficial de las capas. Así, hallamos la señal electrones fotoemitidos de orbitales Zr 3d y el parámetro Auger del Zr. Los valores obtenidos son de 181.9 eV para la señal de Zr

$3d_{5/2}$ y 2015 eV para el parámetro Auger, siendo éstos los valores característicos del ZrO_2 (Guittet PRB (2001)).

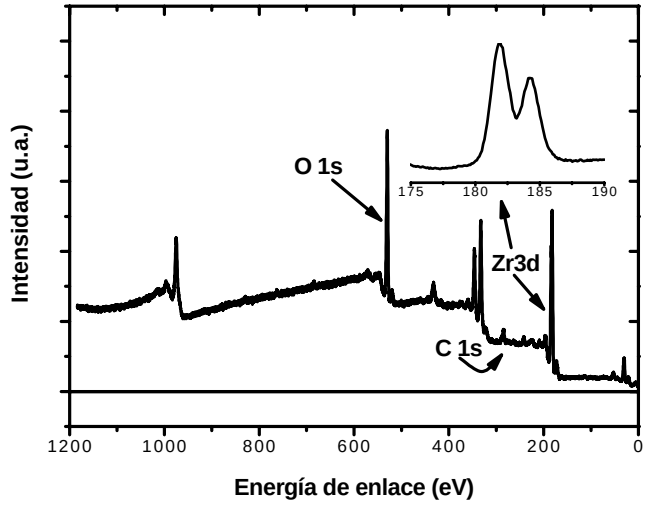


Fig. 49.- Espectro de XPS de una lámina de ZrO_2 de 47 nm de espesor cuyo crecimiento fue asistido con iones de 400 eV de energía.

En la Fig. 50 se muestra la señal de fotoelectrones de átomos de C formando enlace en forma de carbonatos con energía de enlace de 289 eV. Junto a esta señal aparece otra más débil correspondiente a carburos procedentes de la contaminación superficial que tienen energía de enlace de 284.6 eV. Se ha observado experimentalmente que la señal de los átomos de C formando enlaces carbonato no disminuye al limpiar la muestra bombardeándola con iones O_2^+ previamente al análisis.

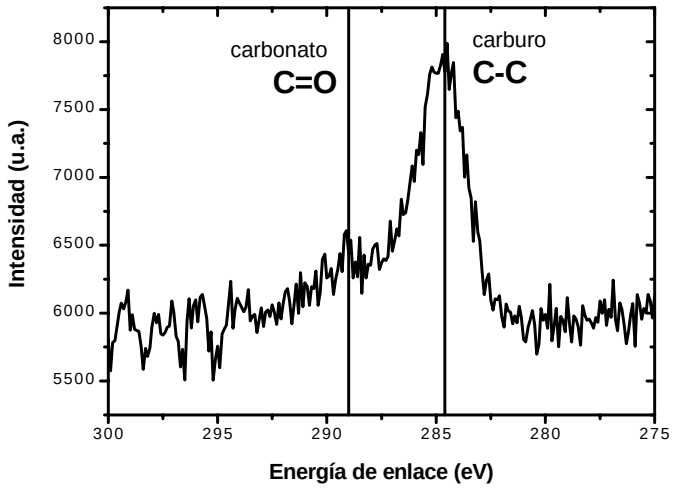


Fig. 50.- Espectro XPS en el que se muestran las diferentes especies de C presentes en una lámina de ZrO_2 de 47 nm de espesor crecida con iones de 400 eV de energía.

Caracterización química de volumen: FTIR

La espectroscopia FTIR nos indica los tipos de enlace presentes en las láminas sintetizadas. En la Fig. 51 se muestran espectros FTIR de cuatro muestras de ZrO_2 sintetizadas con diferentes mezclas de iones a distintas energías. Podemos observar una ancha banda de absorción entorno 400-500 cm^{-1}. Ésta es indicativa de la presencia de enlaces Zr-O-Zr en una estructura amorfa (Yu ASS (2001)), habiéndose obtenido resultados similares en anteriores estudios de ZrO_2 crecidos por IBICVD (Holgado TSF (2001)). Junto a esta señal encontramos las señales características de grupos carboxílicos: la contribución -OH que aparece a 2600-3500 cm^{-1}, la de enlaces C=O a 1700 cm^{-1} y la de enlaces C-O a 1300-1400 cm^{-1}. La presencia de los grupos carboxílicos es especialmente pronunciada en el caso de las láminas crecidas con iones O_2^+ de 200 eV y mezclas de iones O_2^++Ar^+ de 400 eV. La presencia de los grupos carbóxílicos disminuye a medida que aumenta la concentración de Ar en la mezcla de gases de la que se obtienen los iones que asisten el crecimiento de la capa.

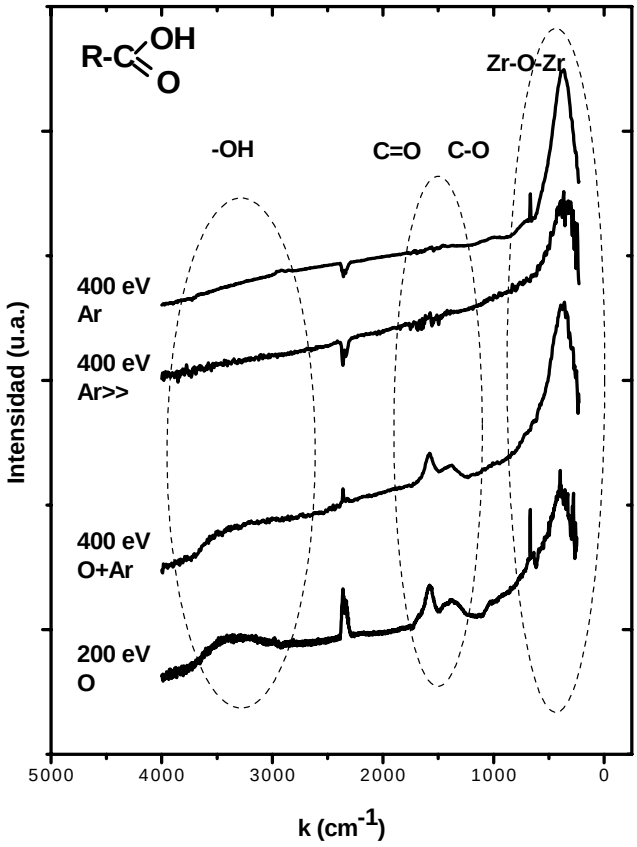


Fig. 51.- Espectros FTIR de cuatro muestras de ZrO_2 sintetizadas con diferentes mezclas de iones a distintas energías.

En los espectros de FTIR de la Fig. 52 también podemos ver la diferencia en la concentración de grupos carboxílicos en dos láminas de ZrO_2 de 55 nm espesor, la primera sintetizada con una presión de precursor de P_{ZTB}= $3.8x10^{-5}$ mbar (400V) y la segunda con P_{ZTB}= $1.6x10^{-5}$ mbar (200V). Para ello nos hemos fijado en la región del

espectro en la que se detectan los enlaces C=O y C-O. Se aprecia que cuando la presión parcial del precursor ZTB es de P_{ZTB} = 3.8x10^{-5} mbar, la presencia de grupos carboxílicos es sensiblemente mayor que cuando la presión parcial es de P_{ZTB} = 16x10^{-5} mbar.

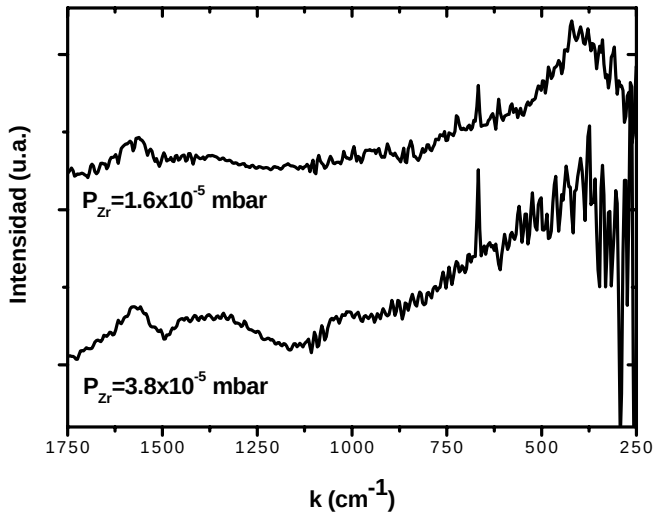


Fig. 52.- Espectros FTIR de dos muestras de ZrO_2 de 55 nm de espesor sintetizadas con presión parcial del precursor P_{ZTB} = 1.6x10^{-5} mbar y = 3.8x10^{-5} mbar.

4.3.3. Caracterización atómica elemental

Perfil de concentración elemental

En la Fig. 53 se muestra el espectro RBS experimental y simulado de una capa de ZrO_2 de 123 nm de espesor asistida en su crecimiento sólo con iones Ar^+ de 400 eV de energía. La figura muestra únicamente la señal correspondiente al Zr de la capa. En ésta se puede apreciar un ligero aumento en el número de partículas retrodispersadas con menor energía, es decir aquéllas procedentes de regiones más alejadas de la superficie. Esto es debido a que las partículas alfa incidentes llegan a esta región con una menor energía y, por lo tanto, la sección eficaz de dispersión Rutherford es mayor. El espectro simulado corresponde al cálculo realizado por el programa SIMNRA para una lámina de ZrO_2 homogénea en concentración de Zr y O para todo su espesor, lo que nos permite afirmar que las capas sintetizadas son homogéneas para todo el espesor.

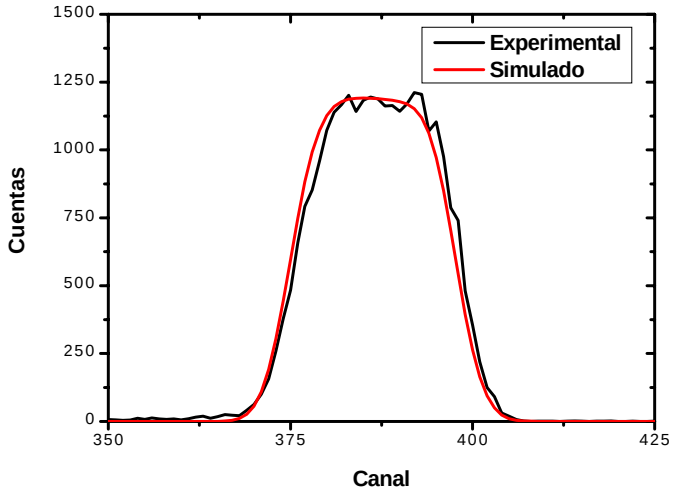


Fig. 53.- Espectro RBS experimental y simulado de una lámina de ZrO_2 de 123 nm de espesor homogénea en profundidad.

Contenido en Ar

Al igual que en el caso del SiO_2, podemos aplicar la técnica de RBS para determinar si se produce o no incorporación de Ar en las láminas cuando el crecimiento de éstas es asistido con iones Ar^+. En la Fig. 54 se muestran los espectros de RBS de una lámina de ZrO_2 crecida a partir de una mezcla de iones O_2^++Ar^+ y otra crecida únicamente con iones Ar^+. Se observa en el recuadro superior que la señal de Ar en la segunda es mayor que en la primera. En este tipo de espectro será importante realizar una adecuada elección de la energía del haz incidente ya que ésta debe ser lo suficientemente alta como para que no se solapen las señales de Zr y Ar y lo más baja posible como para poder lograr la mejor resolución en profundidad posible. Además, la cuantificación del Ar resulta difícil puesto que la señal producida es pequeña, por ser baja su concentración, y se puede encontrar sobre la señal de apilamiento formada en los canales de alta energía del espectro.

Los espectros adquiridos, junto con las simulaciones realizadas con el programa SIMNRA nos permiten afirmar que se produce la incorporación de Ar cuando la relación de presiones parciales de gas de Ar y O_2 introducidos en el cañón de iones es superior a 5. La concentración de Ar incorporado es homogénea en profundidad y varía entre un 1 % at y un 4 % at según la relación de gases en el cañón de iones fuera más o menos alta. La Fig. 55 muestra la concentración de Ar para diferentes proporciones de Ar en la mezcla de gases precursora de los iones que asisten el crecimiento.

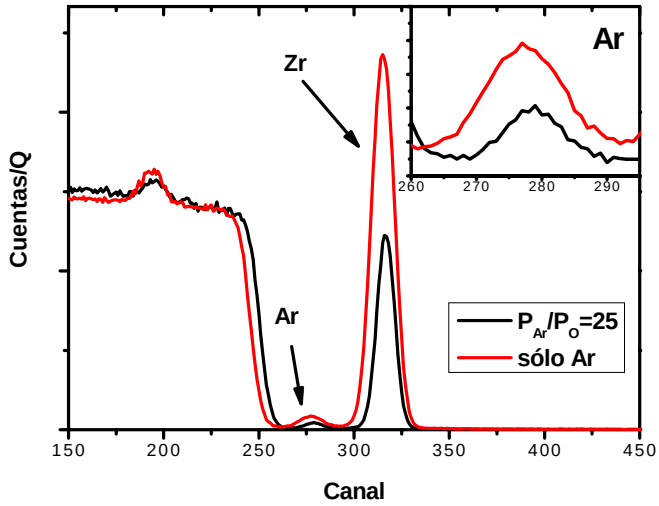


Fig. 54.- Espectros normalizados de RBS de muestras de ZrO_2 en crecidas con mezcla de gases Ar y O y sólo con Ar.

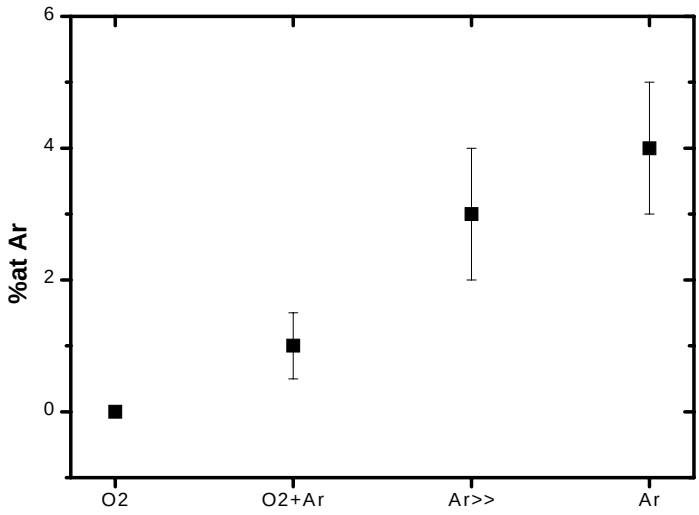


Fig. 55.- Representación de la concentración de Ar en las láminas de ZrO_2 en función de la concentración de Ar en la mezcla de gases introducida en el cañón de iones.

Contenido en H

En la Fig. 56 se muestran los espectro ERDA de dos capas de ZrO_2 sintetizadas con iones O_2^++Ar^+ y sólo con iones Ar^+. Podemos apreciar un fuerte descenso en la señal de los átomos de H desplazados de la lámina para aquélla lámina que fue asistida en su crecimiento únicamente con iones Ar^+. Al comparar espectros de ERDA es importante tener en cuenta el espesor, ya que comparar láminas con espesores muy

distintos podría inducir a error puesto que la formación de los picos en el espectro es diferente.

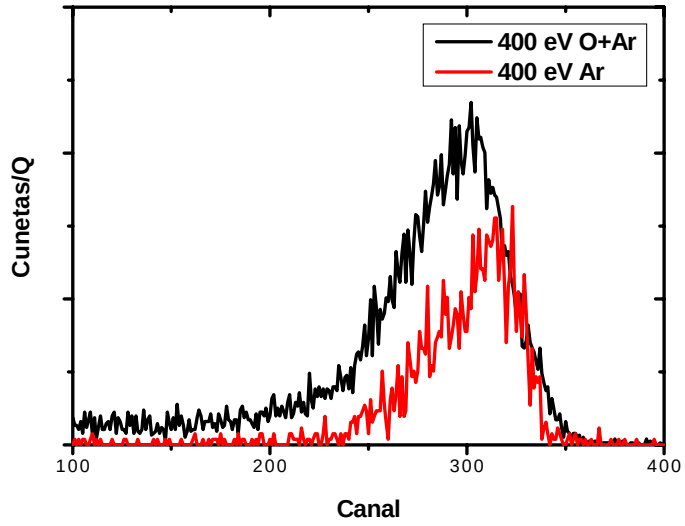


Fig. 56.- Espectros ERDA normalizados de tres muestras de ZrO_2 sintetizadas con iones O_2^++Ar^+ a 400 eV y sólo con iones Ar^+, y espesores de 141 nm y 123 nm respectivamente.

Combinando el análisis de los espectros IBA obtenidos (NRA+RBS+ERDA) obtenemos la concentración at% de H en las capas. La Fig. 57 muestra dicha concentración para distintas láminas de ZrO_2 asistidas con diferentes mezclas de iones de 400 eV de energía. Podemos observar que la concentración de H disminuye a medida que introducimos Ar en el cañón de iones, variando estos valores desde un 21 %at cuando sólo introducimos O_2 hasta un 12 %at cuando sólo introducimos Ar.

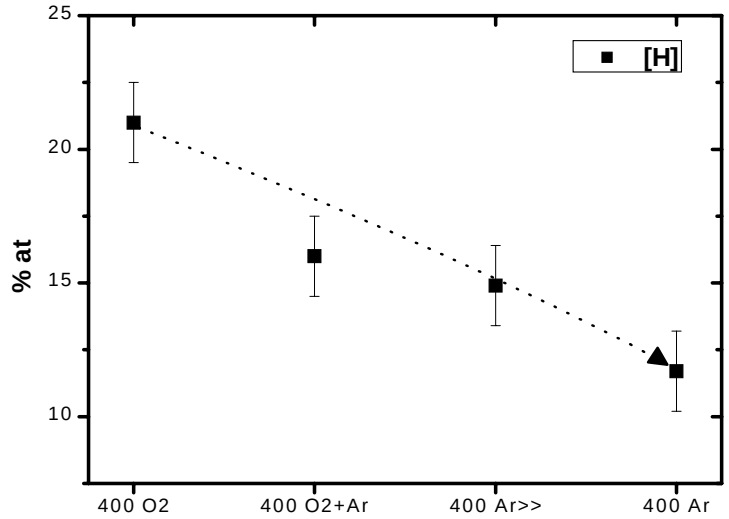


Fig. 57.- Representación de la concentración de %at de H en láminas de ZrO_2 asistidas con iones O_2^+ y mezcla de iones O_2^++Ar^+ y sólo con iones Ar^+.

Contenido en C

La Fig. 58 corresponde a dos espectros normalizados de NRA. En ésta aparecen las señales de los protones procedentes de la reacciones con los núcleos de O y C. Se puede apreciar un fuerte descenso en la señal de C cuando analizamos una capa sintetizada únicamente con iones Ar^+ comparándola con una capa sintetizada con una mezcla de iones O_2^++Ar^+.

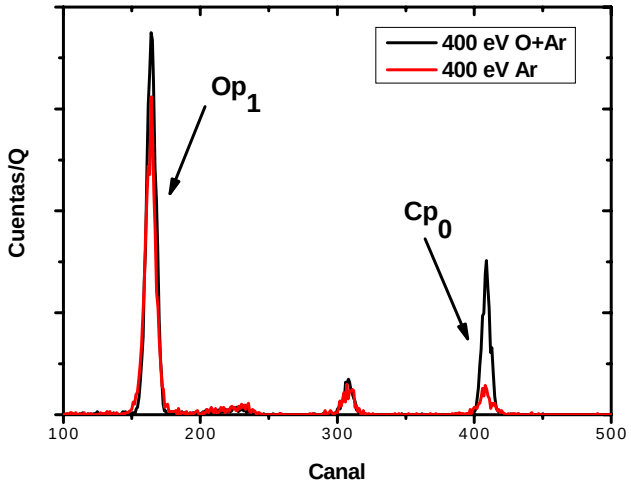


Fig. 58.- Espectros NRA normalizados de tres muestras de ZrO_2 sintetizadas con iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) a 400 eV y sólo con iones Ar^+, y espesores de 141 nm y 123 nm respectivamente.

Del análisis combinado de los espectros IBA obtenidos (NRA+RBS+ERDA) obtenemos la concentración at% del C en las capas. En la Fig. 59 se muestra la concentración en % at de C para distintas láminas de ZrO_2 asistidas con diferentes mezclas de iones de 400 eV de energía. Podemos observar que la concentración de C disminuye a medida que introducimos Ar en el cañón de iones, variando estos valores desde un 8.5 %at cuando sólo introducimos O_2 hasta un 0.5 %at cuando sólo introducimos Ar.

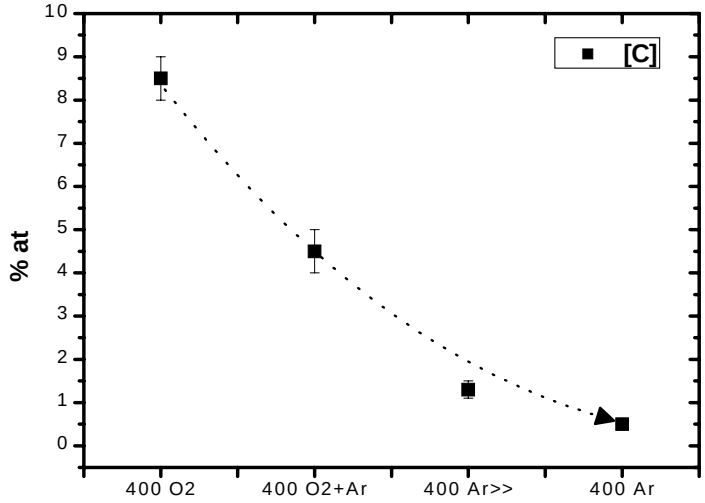


Fig. 59.- Representación de la concentración de %at de C en láminas de ZrO_2 asistidas con iones O_2^+ y mezcla de iones O_2^+ y Ar^+ y sólo con iones Ar^+.

Aunque la amplitud de la señal FTIR de los enlaces C=O y C-O nos podría hacer pensar en una alta concentración atómica de C, comprobamos en la cuantificación directa que esto no es así y que la formación de una señal tan amplia s debe a que estos enlaces son resonantes.

Contenido en O

En la Fig. 58, explicada anteriormente, se puede apreciar un ligero descenso en la señal de O cuando analizamos una capa sintetizada únicamente con iones Ar^+ comparándola con una capa sintetizada con una mezcla de iones O_2^++Ar^+.

El análisis de los espectros IBA obtenidos (NRA+RBS+ERDA) nos permite calcular la concentración relativa de O respecto a la concentración de Zr en las muestras. El resultado de estos análisis queda reflejado en la Fig. 60 en la que vemos una disminución de la concentración relativa de O a medida que aumenta la cantidad relativa de Ar que introducimos en el cañón de iones. Así, la concentración relativa de O en las capas decrece desde 2.2 cuando sólo introducimos O en el cañón hasta 2.0 cuando introducimos solamente Ar.

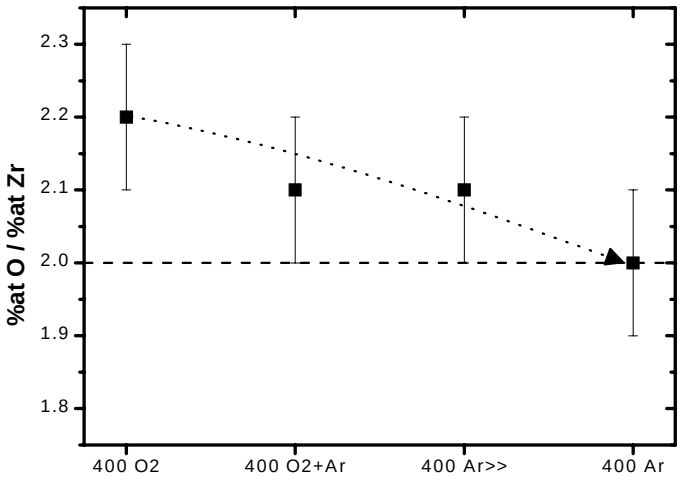


Fig. 60.- Representación de la concentración relativa de O en láminas de ZrO_2 asistidas en su crecimiento con distintas mezclas de iones.

4.3.4. Efecto de recocido

Al someter las láminas a un recocido a temperatura de 300ºC durante 300 minutos en atmósfera de aire se pueden observar algunos cambios en su composición.

La Fig. 61 corresponde a los espectros de FTIR de una lámina de ZrO_2 de 141 nm de espesor antes y después de ser sometida al proceso de recocido. Podemos observar el descenso en los picos de absorción correspondientes a los enlaces de los grupos carboxílicos (-OH a 2600-3500 cm^{-1}, C=O a 1700 cm^{-1} y C-O a 1300-1400 cm^{-1})

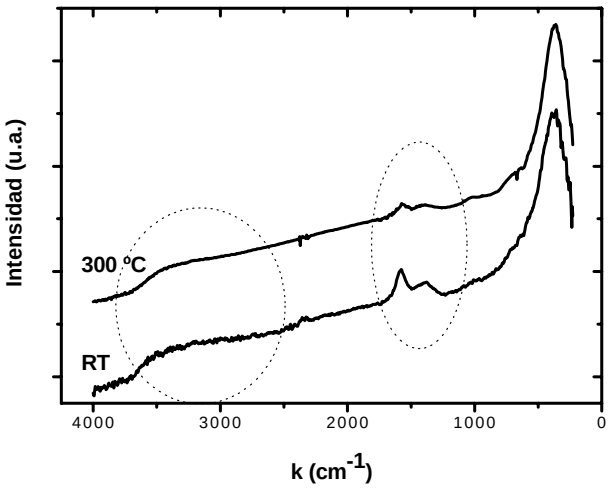


Fig. 61.- Espectros FTIR de una lámina de ZrO_2 de 141 nm de espesor asistida con iones de 400 eV de energía antes (RT) y después de ser sometida a un recocido de 300ºC durante 300 minutos en atmósfera de aire.

El descenso de grupos carboxílicos tras el recocido se debe apreciar también en una disminución de la concentración de C y H y en la concentración relativa de O respecto a la concentración de Zr en las láminas. En la Fig. 62 se muestran los espectros de NRA correspondientes a una lámina de 141 nm de ZrO_2 antes y después de ser recocida. Podemos observar un fuerte descenso en la señal procedente de los núcleos de C y también un menor descenso en la señal procedente de los núcleos de O. La Fig. 63 corresponde a los espectros ERDA de la misma lámina antes y después del recocido. Podemos ver claramente cómo disminuye la señal de los núcleos de H desplazados de la muestra.

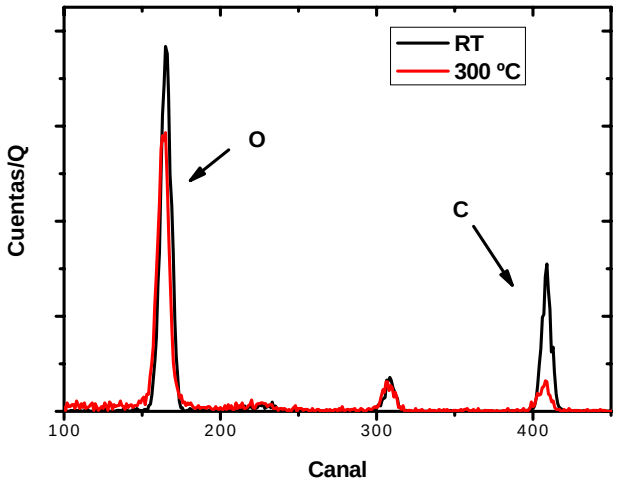


Fig. 62.- Espectros NRA normalizados de una lámina de ZrO_2 de 141 nm de espesor asistida con iones de 400 eV de energía antes (RT) y después de ser sometida a un recocido de 300ºC.

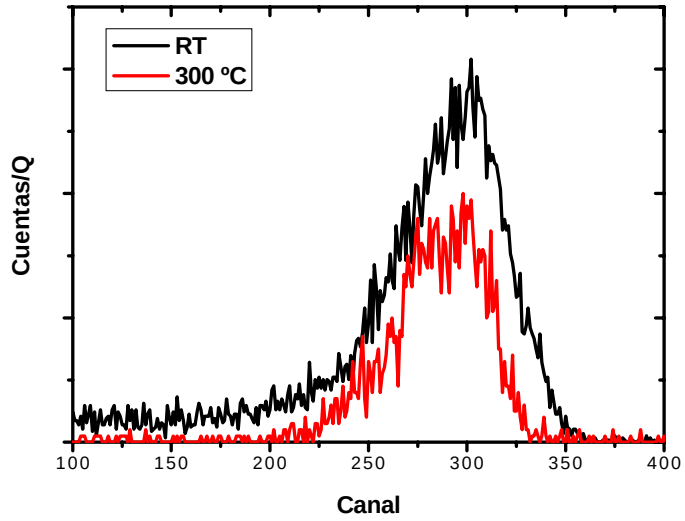


Fig. 63.- Espectros ERDA normalizados de una lámina de ZrO_2 de 141 nm de espesor asistida con iones de 400 eV de energía antes (RT) y después de ser sometida a un recocido de 300ºC durante 300 minutos en atmósfera de aire.

El análisis de los espectros de IBA (RBS+NRA+ERDA) nos permite cuantificar el descenso en la concentración %at tanto de C como de H en láminas de ZrO_2. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 64. En general se observa una ligera disminución del contenido de H y C tras el recocido a 300 ºC en aire.

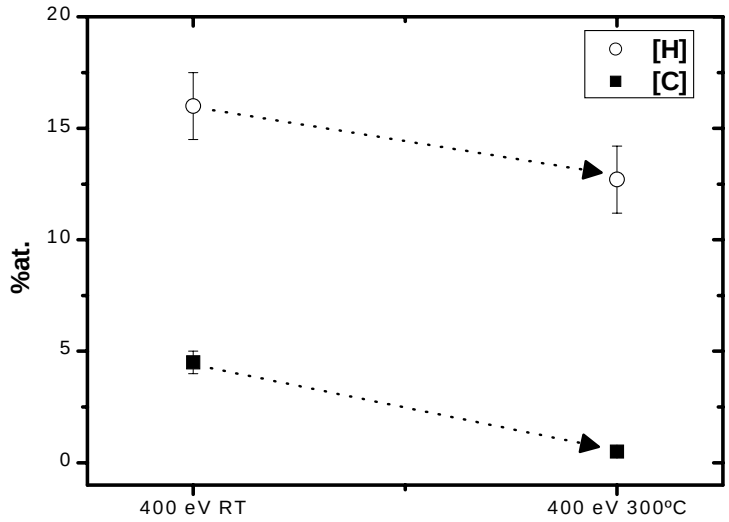


Fig. 64.- Representación de la concentración %at de C y H en láminas de ZrO_2 asistidas con iones de 200 y 400 eV de energía antes (RT) y después de ser sometidas a un recocido de 300ºC durante 300 minutos en atmósfera de aire.

4.4. Capas mixtas $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas por IBICVD a temperatura ambiente

4.4.1. Morfología

En la Fig. 65 se muestran las imágenes SEM de un conjunto de láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas en su crecimiento con iones O_2^+ o con una mezcla de iones O_2^++Ar^+ tal que no se incorpora Ar en las láminas (P_{Ar}/P_{O2}<5). La concentración de Zr es de x=0.19 (a), x=0.30 (b) y x=0.60 (c). En todas las láminas se aprecia la estructura amorfa, pudiendo observarse levemente la aparición de gránulos a medida que aumenta la concentración de Zr en las mismas. La presencia de estos gránulos resulta plenamente visible cuando la concentración de las láminas alcanza x=1.00, como se vio en el apartado 4.3.1. (ver Fig. 48).

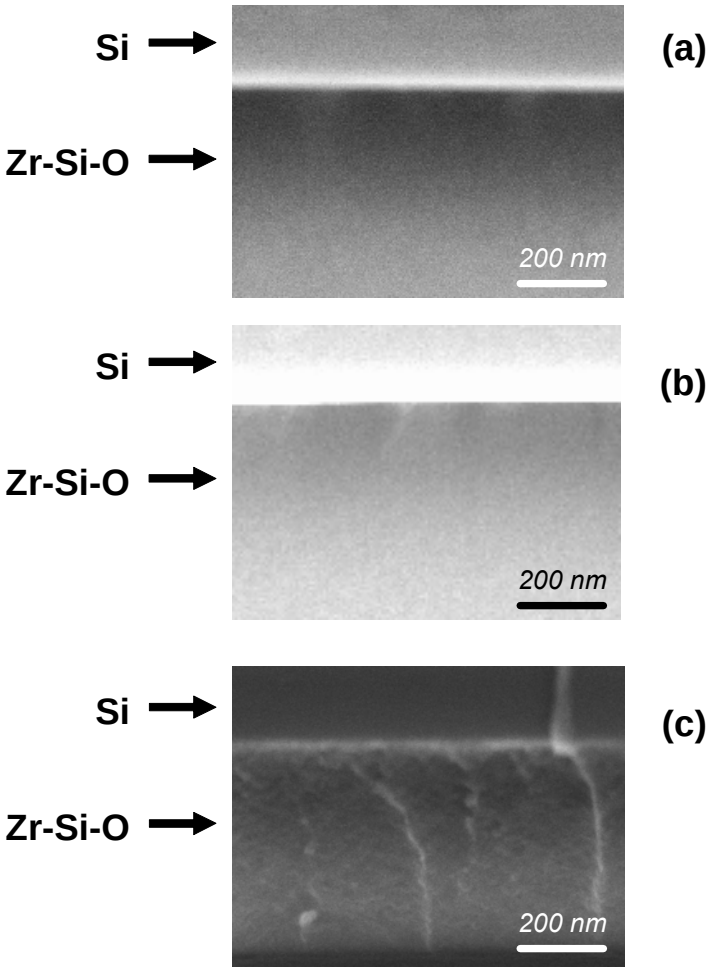


Fig. 65.- Imágenes SEM de láminas $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas en su crecimiento con iones de 400 eV energía de (a) x=0.19 y 315 nm de espesor, (b) x= 0.30 y 370 nm de espesor y (c) x=0.60 y 235 nm de espesor.

Las medidas de XRR realizadas nos confirman que las muestras que preparamos mediante el método de IBICVD son muy lisas. En este caso, la rugosidad encontrada para una muestra de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.59 de 75 nm de espesor fue de 0.41 nm. Estos bajos valores se confirmaron por medidas AFM.

4.4.2. Caracterización química

Caracterización química superficial: XPS

Podemos obtener información química de los óxidos mixtos a partir de la posición de los picos de los electrones fotoemitidos en los espectros de XPS. En la Fig. 66 se muestra un espectro típico de XPS de un óxido mixto Zr-Si-O preparado en esta tesis. En él se distinguen las señales características fotoelectrones de átomos de zirconio (Zr3d), silicio (Si2p, Si2s), O (O1s, OKLL) y pequeñas trazas de carbono (C1s). La estequiometría [Zr]/ ([Zr]+[Si]) en superficie se obtuvo de la intensidad de las señales de Zr 3d y Si 2p normalizadas por sus correspondientes factores de sensibilidad.

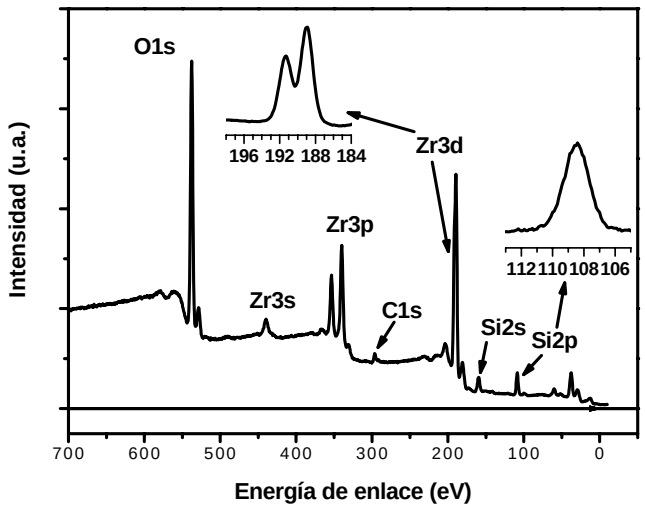


Fig. 66.- Espectro XPS (utilizando la radiación Mg K_α) de una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.50 asistida en su crecimiento por iones O_2^+.

Cabe destacar que se obtuvo siempre una cierta cantidad de C en superficie que detectamos en la señal de C 1s. Resaltamos en la Fig. 67 la presencia de fotoelectrones de átomos de C formando enlace en forma de carbonatos. Éstos fotoelectrones se distinguen de aquéllos de átomos de C formando carburos procedentes de la contaminación superficial en que tienen una mayor energía de enlace, aproximadamente 289 eV (para carbonatos) frente a 284.6 eV (para carburos). Además, no disminuye su

señal después de limpiar la muestra bombardeándola previamente al análisis con iones O_2^+.

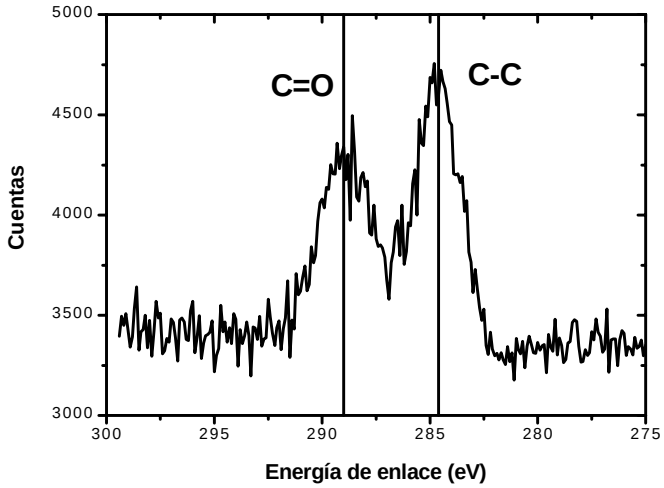


Fig. 67.- Espectro XPS en el que se muestran las diferentes especies de C presentes en una lámina de 232 nm de espesor y x=0.59.

Debemos resaltar que las señales de Zr3d, Si2p y O1s variaron su posición en función de de la estequiometría. Las Fig. 68 a Fig. 70 muestran estos cambios. En el caso del los electrones correspondientes al orbital $Zr3d_{5/2}$, Fig. 68, la energía de enlace varía desde 182.8 eV para x<0.1 hasta llegar a 181.9 para el ZrO_2. Para los electrones correspondientes al orbital de Si2p la energía de enlace cambia desde 103.5 eV para SiO_2 hasta 101.5 para x=0.9. En el caso de la señal de los electrones correspondientes al orbital O1s la variación se da entre 532.8 eV para SiO_2 hasta 530.1 eV para ZrO_2. Todos estos cambios se deben a variaciones en el entorno químico local de cada uno de los elementos considerados.

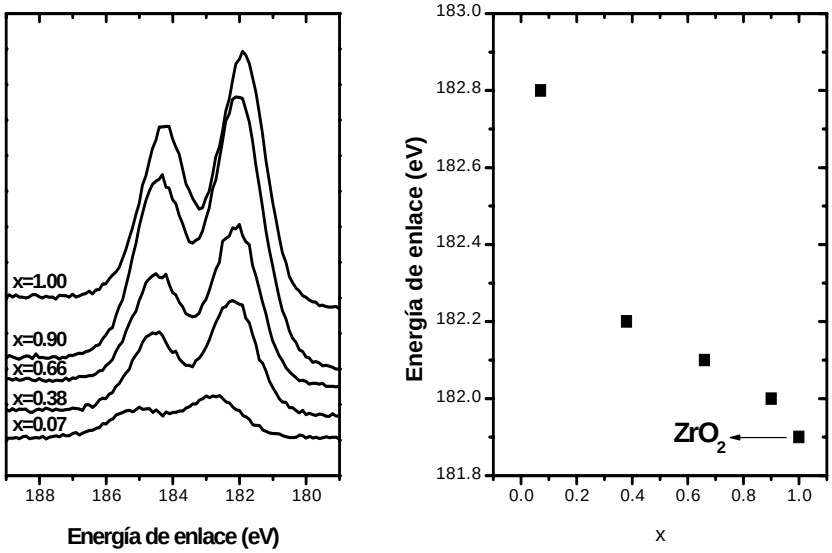


Fig. 68.- Evolución de la señal de fotoemisión Zr 3d para diferentes composiciones de láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas con iones de 400 eV. Izquierda: espectros medidos. Derecha: posición del máximo correspondiente a $Zr3d_{5/2}$.

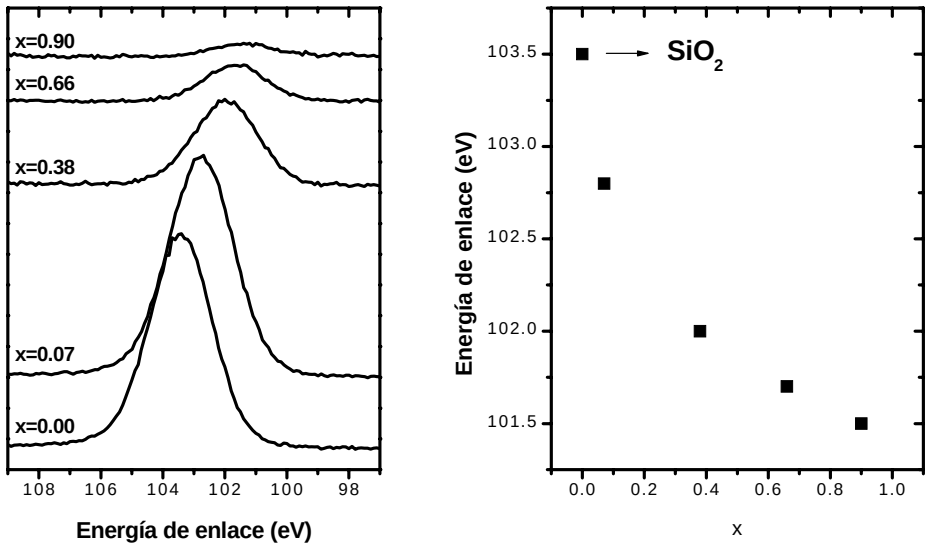


Fig. 69.- Evolución de la señal de fotoemisión Si 2p para diferentes composiciones de láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas con iones de 400 eV. Izquierda: espectros medidos. Derecha: posición del máximo correspondiente a Si2p.

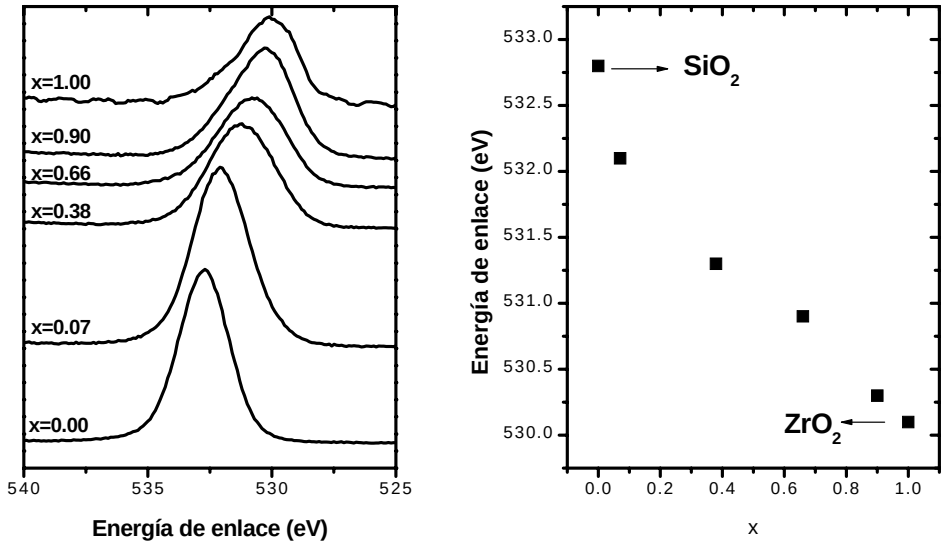


Fig. 70.- Evolución de la señal de fotoemisión O 1s para diferentes composiciones de láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas con iones de 400 eV. Izquierda: espectros medidos. Derecha: posición del máximo correspondiente a O1s.

También las señales de los electrones Auger procedentes de transiciones Si KLL y Zr LMM se desplazan en energía cinética al variar la concentración de Zr en las capas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ crecidas con iones de 400 eV. En la Fig. 71 se aprecia cómo la señal de los electrones Auger de Si KLL varían su energía cinética desde 1607.9 eV para el SiO_2 hasta 1611.3 eV para x=0.9. En la Fig. 72 observamos la variación de la señal de los electrones Auger de Zr LMM desde 1831.0 eV de energía cinética para x<0.1 hasta 1833.3 eV para el ZrO_2.

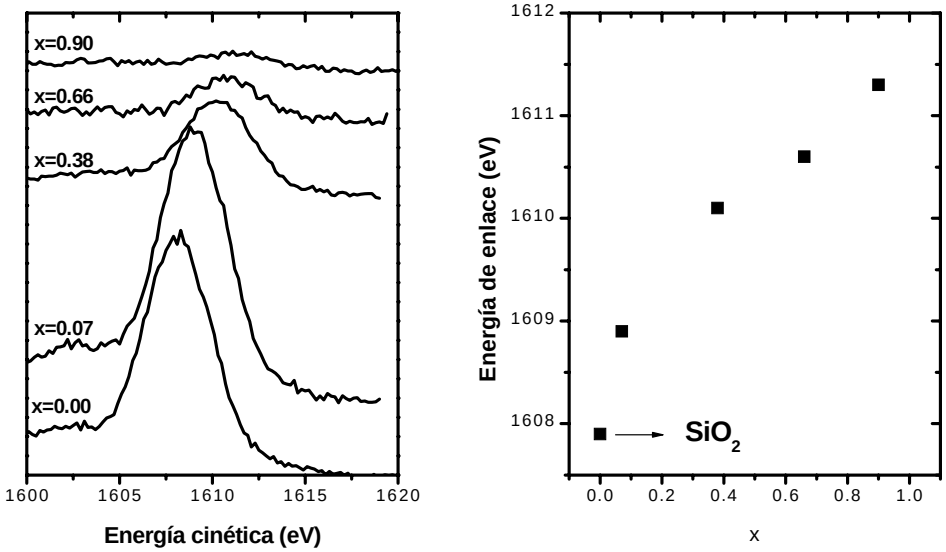


Fig. 71.- Evolución de la señal de electrones Auger Si KLL para diferentes composiciones de láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas con iones de 400 eV. Izquierda: espectros medidos. Derecha: posición del máximo correspondiente a Si KLL.

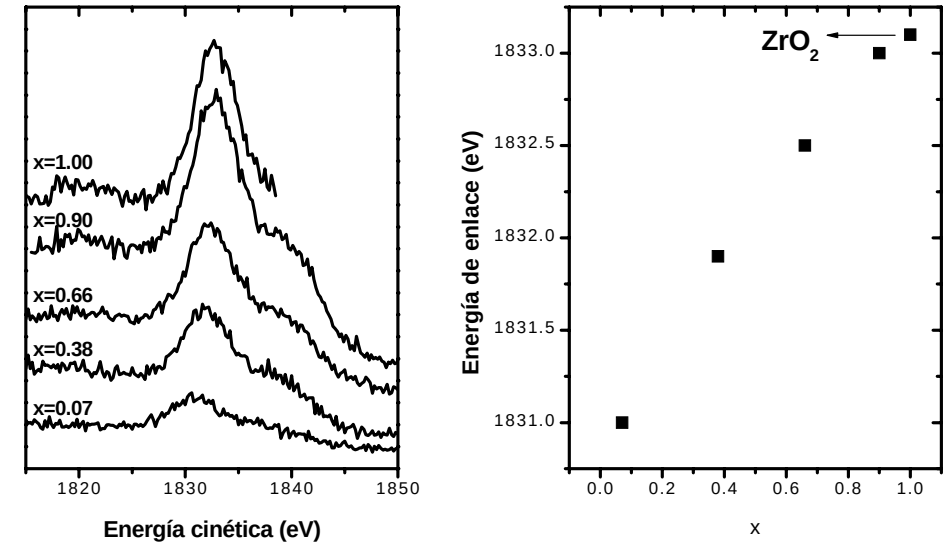


Fig. 72.- Evolución de la señal de electrones Auger Zr LMM para diferentes composiciones de láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas con iones de 400 eV. Izquierda: espectros medidos. Derecha: posición del máximo correspondiente a Zr LMM.

El parámetro Auger α' es una magnitud muy útil en XPS que, para un elemento dado, se define como la suma de la energía de enlace de un pico de un fotoelectrón más la energía cinética de un pico Auger. En nuestro caso concreto tomamos los valores de parámetro Auger del Si (α'_{Si}) y del Zr (α'_{Zr}) a partir de las expresiones

$$\alpha'_{Si}=BE(Si2p)+KE(SiKLL)$$
$$\alpha'_{Zr}=BE(Zr3d_{5/2})+KE(ZrLM_{4.5}M_{4.5})$$

donde *BE(Si2p)* y *BE(Zr3d$_{5/2}$)* se refieren a las energías de enlace de los electrones en los orbitales Si2p y $Zr3d_{5/2}$ respectivamente y *KE(SiKLL)* y *KE(ZrLM$_{4.5}$M$_{4.5}$)* a la energía cinética principal de las transiciones Si KLL y Zr $LM_{4.5}M_{4.5}$ respectivamente.

El parámetro Auger está relacionado con la energía de relajación de un hueco dejado tras la emisión de un fotoelectrón y se puede utilizar para estudiar las propiedades electrónicas del entorno cercano de un átomo que sufre fotoemisión (Thomas JESRP (1980), Wagner FD (1975)). En la Fig. 73 y Fig. 74 se muestran las medidas del parámetro Auger para los distintos valores de x de un conjunto de muestras medidas por XPS. Se observa que el parámetro Auger α' tanto del Zr como de Si crecen con la concentración de Zr x de $Zr_xSi_{1-x}O_2$. En concreto, el parámetro Auger del Si crece desde valores típicos de SiO_2 (~1711.4 eV) para x=0.0 hasta valores de 1712.8 eV para valores de x=0.9. En el caso del parámetro Auger del Zr, se obtienen valores de 2013.8 eV para concentraciones correspondientes a x≈0.1 hasta valores típicos de ZrO_2 (~2015.0 eV) para x=1.0. En ambos casos se observa una variación continua y suave de los valores de α'_{Si} y α'_{Zr} con la concentración x de Zr en $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

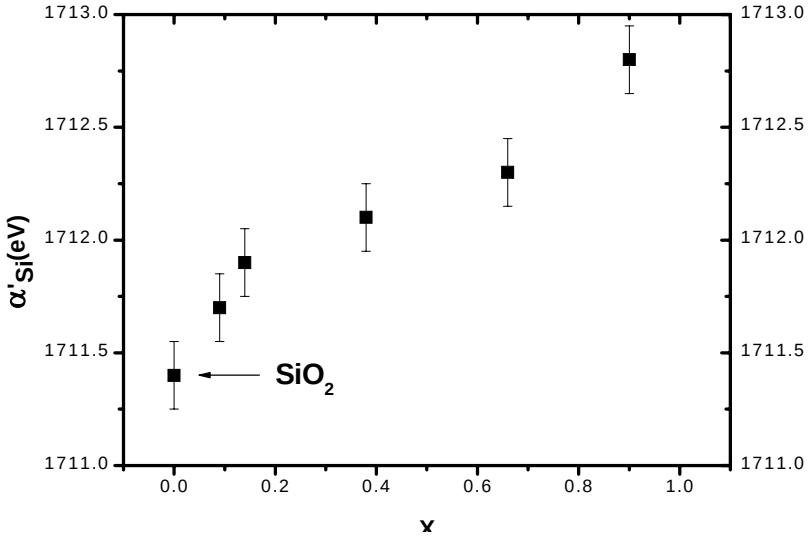


Fig. 73.- Representación del parámetro Auger del Si α'_{Si} frente a la concentración x en láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

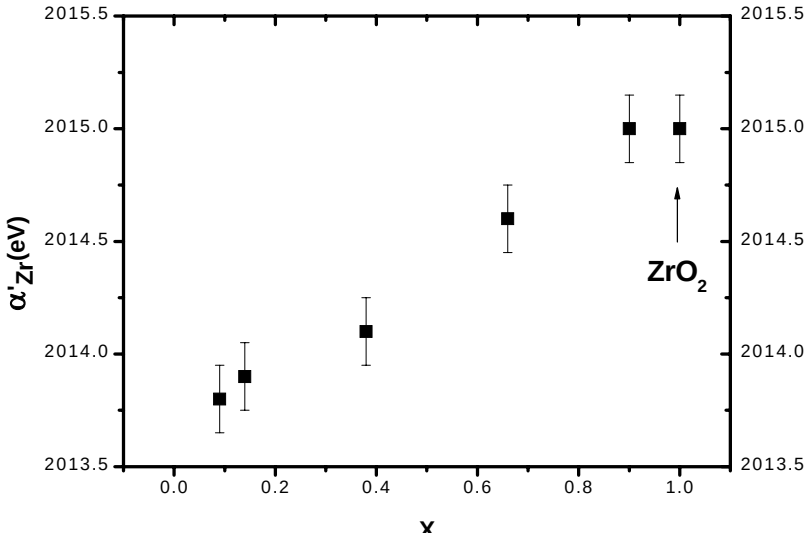


Fig. 74.- Representación del parámetro Auger del Zr α'_{Zr} frente a la concentración x en láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

Caracterización química de volumen: FTIR

La Fig. 75 muestra de forma comparativa las señales de FTIR obtenidas para capas finas con distintas estequiometrías preparadas con mezclas de iones O_2^++Ar^+. En ella se observan las contribuciones a la formación de enlaces Si-O-Zr en torno a 1070 cm^{-1}. Además, se observa la formación de enlaces Zr-O-Zr que aumenta de forma relativa conforme aumenta la cantidad de Zr. Asimismo podemos notar también la presencia de una importante cantidad de grupos carboxílicos (la contribución -OH que aparece a 2600-3500 cm^{-1}, la de enlaces C=O a 1700 cm^{-1} y la de enlaces C-O a 1300-1400 cm^{-1}) que no están presentes en las capas de SiO_2, y cuya formación está favorecida para estequiometrías intermedias. De estas medidas se desprende que sólo hay una presencia importante de grupos carboxílicos en aquellas muestras que contienen Zr. Esto coincide con el comportamiento que explicaremos al obtener la concentración de C (%at) haciendo uso de las técnicas IBA.

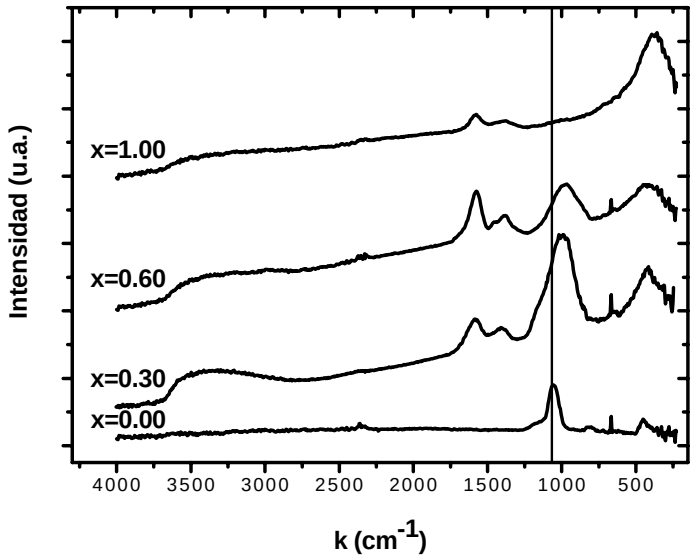


Fig. 75.- Espectros FTIR de muestras de $Zr_xSi_{1-x}O_2$, sintetizadas con una mezclas de gases O_2+Ar y energía de los iones de 400V

La Fig. 75 muestra espectros FTIR de muestras de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con distintos valores de x crecidas con mezclas de iones O_2^++Ar^+ de 400 eV de energía. Podemos observar el desplazamiento del pico de Si-O-Si, que podemos observar en la Fig. 75, hacia un número de onda menor a medida que aumenta la concentración de Zr en las capas nos revela la presencia de enlaces Si-O-Zr. Además, para el ZrO_2 tenemos una sola absorción a 400 cm^{-1} que nos indica que el ZrO_2 está en fase amorfa (Holgado NIMB (2002)).

Es deseable, para tener unas buenas propiedades dieléctricas, que en los compuestos binarios $Zr_xSi_{1-x}O_2$ no haya segregación de las fases. Ésta reduciría la constante dieléctrica efectiva, reduciendo la capacidad de puerta requerida para el escalado de los dispositivos (Wilk JAP (2000), Wilk JAP (2001)). Por eso es importante identificar no sólo la segregación de la fase química acompañada de cristalización, detectable por procedimientos convencionales como la difracción de rayos X, sino también detectar la segregación cuando tenemos fase amorfa o fases nanocristalinas demasiado pequeñas para ser detectadas por los métodos convencionales de difracción.

El desplazamiento del pico de Si-O-Si, que podemos observar en la Fig. 75, hacia un número de onda menor a medida que introducimos ZrO_2 nos revela la presencia de enlaces Si-O-Zr. Ésta es indicativa de la no segregación de fases en la muestra (Zhan JNCS (1999)). En la Fig. 76 y Fig. 77 mostramos los espectros típicos de FTIR de dos láminas $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con estequiometrías intermedias. La Fig. 76 corresponde a una capa con x=0.20. En ella podemos observar una fuerte contribución del pico de absorción a 1060 cm^{-1} correspondiente a enlaces Si-O-Si. La alta presencia de estos enlaces se debe a la baja concentración de Zr en la lámina (x=0.20). Junto a este pico observamos otro menos intenso, que forma un hombro junto al primero, a 970 cm^{-1}. Este hombro está asociado con grupos terminales $Si\text{-}O^{1-}$ producidos por las modificaciones e interrupciones que se producen en la red debido a los enlaces del Zr al formarse los silicatos (Zhan JNCS (1999), Lucovsky MR (2001), Luckovsky ASS (2004)). Éste es, por tanto, el pico de los enlaces Si-O-Zr y es su alta intensidad la que nos demuestra que no tenemos segregación de fases SiO_2 y ZrO_2 en las muestras que hemos fabricado. Por último, tenemos una señal a 460 cm^{-1} que identificamos como modo "rocking" (TO_1) del enlace Si-O-Si similar en forma y anchura a la observada en muestras de SiO_2 puro (ver Fig. 38). Hay que resaltar que la señal característica de enlaces Zr-O-Zr muy ancha a 450 cm^{-1} (ver Fig. 51) no se ha desarrollado para valores pequeños de x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$. De aquí se desprende que el Zr incorporado en estas capas se encuentra mayoritariamente formando enlaces Si-O-Zr.

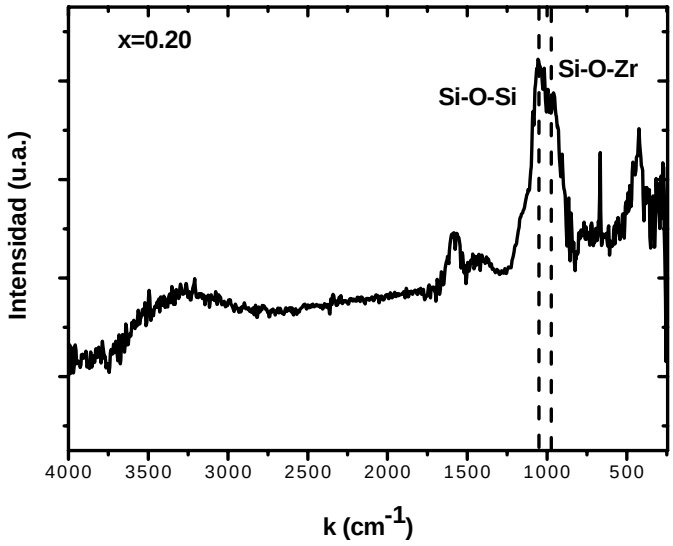


Fig. 76.- Espectro FTIR de absorción de una muestra de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.20.

La Fig. 77 corresponde a una capa con x=0.60. En ella podemos observar que la contribución del pico de absorción a 1070 cm^{-1} correspondiente a enlaces Si-O-Si ha desaparecido casi por completo debido a la alta concentración de Zr en la lámina (x=0.60). El pico más intenso ahora es el que se encuentra a 970 cm^{-1} y que procede de los enlaces Si-O-Zr. La desaparición de los enlaces Si-O-Si y la alta presencia de enlaces Si-O-Zr nos permiten afirmar que en nuestras láminas tenemos presente una única fase y no las fases segregadas ZrO_2 y SiO_2. Por último, tenemos entorno a 450 cm^{-1} la presencia clara de enlaces de Zr-O-Zr que se forman, por ser alta la concentración de Zr en las muestra (x=0.60).

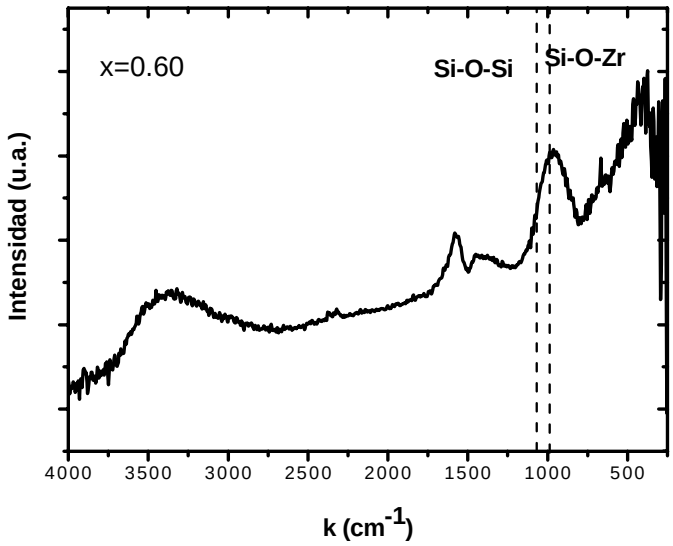


Fig. 77.- Espectro FTIR de absorción de una muestra de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.60.

En la Fig. 78 se muestran los enlaces del tipo CH_n que aparecen para número de onda de 2800-3000 cm^{-1}. Estos enlaces sólo se apreciaron claramente en muestras en las que se consiguió una alta velocidad de deposición eliminando la dosificación controlada del precursor ZTB. Es por ello que pensamos que este tipo de enlaces ponen de manifiesto la presencia de precursor no descompuesto y la incorporación de radicales - CH_n en las capas así sintetizadas.

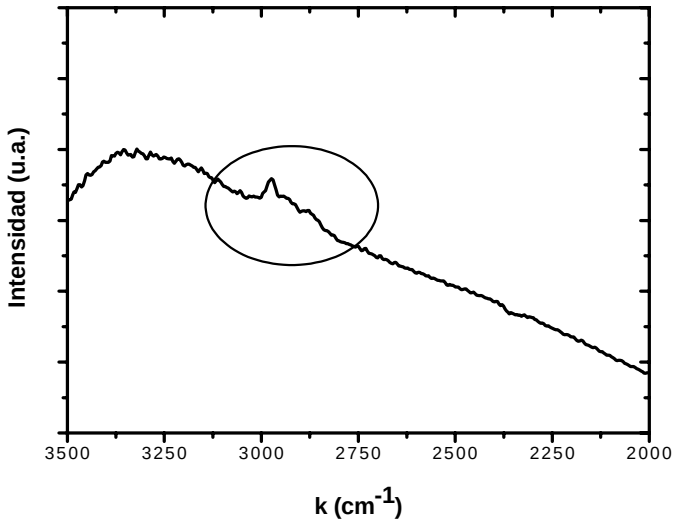


Fig. 78.- Espectros de FT-IR de láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con absorción de grupos $(CH)_n$ a 2800-3000 cm^{-1}.

4.4.3. Caracterización atómica elemental

Perfil de concentración elemental

Con el fin de confirmar la homogeneidad en la estequiometría [Zr]/ ([Si]+[Zr]) para todo el espesor de la capa, se realizaron medidas de RBS. En estas se eligió una energía lo suficientemente baja como para que el poder de frenado nos permitiera una correcta resolución en profundidad en los espectros obtenidos y los suficientemente alta como para poder separar las señales de los distintos elementos de la láminas, esto es, para evitar el solapamiento de las señales de Zr y Si y poder facilitar el análisis de la composición elemental. En la Fig. 79 se presenta un típico espectro de RBS junto a la simulación correspondiente. Hemos seleccionado la región del espectro en la que se manifiestan las señales de Si y Zr de la lámina. En esta figura podemos observar el buen ajuste entre el espectro simulado por el programa SIMNRA, al introducir en la simulación una composición con concentraciones de Zr y Si constantes para toda la profundidad de la lámina (1000 nm). El tipo de ajustes obtenidos entre las simulaciones

de láminas con composición homogénea en profundidad y los espectros experimentales nos permiten afirmar que las láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ resultaron tener una composición elemental homogénea en profundidad.

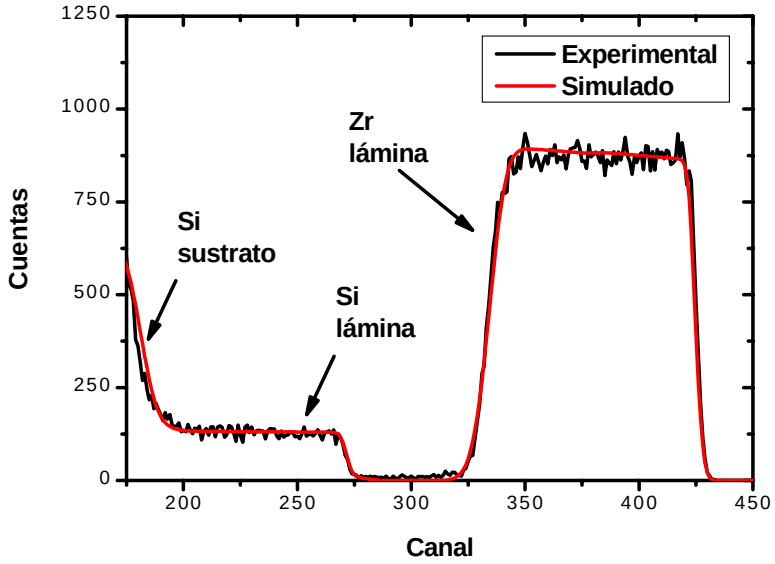


Fig. 79.- Espectros RBS (He^{2+} de energía 3050 keV y ángulo dispersión 165º) de una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.45 y 1000 nm de espesor asistida con iones O_2^+.

Estequiometría frente a la relación de presiones parciales de los precursores

En la Fig. 80 se muestran espectros RBS en los que podemos observar cómo la razón entre la concentración de Zr y Si en las capas varía en función de la razón entre las presiones parciales de los precursores introducidos en la cámara. Esta diferencia en las concentraciones queda de manifiesto en la relación entre las alturas de la señales del Zr y del Si para cada una de las tres muestras. Para analizar estas láminas se eligieron iones He^{2+} a 3.0 MeV de energía por ser su sección eficaz de tipo Rutherfod para blancos de Si y Zr, y porque esta energía es lo suficientemente alta para separar las señales de Zr y Si en el espectro y lo suficientemente baja como para obtener una buena resolución en profundidad. La señal de O resulta distinta a la de otros espectros RBS mostrados anteriormente en este trabajo porque para estos iones y energía la sección eficaz de interacción con núcleos de O no es Rutherford y alcanza una resonancia.

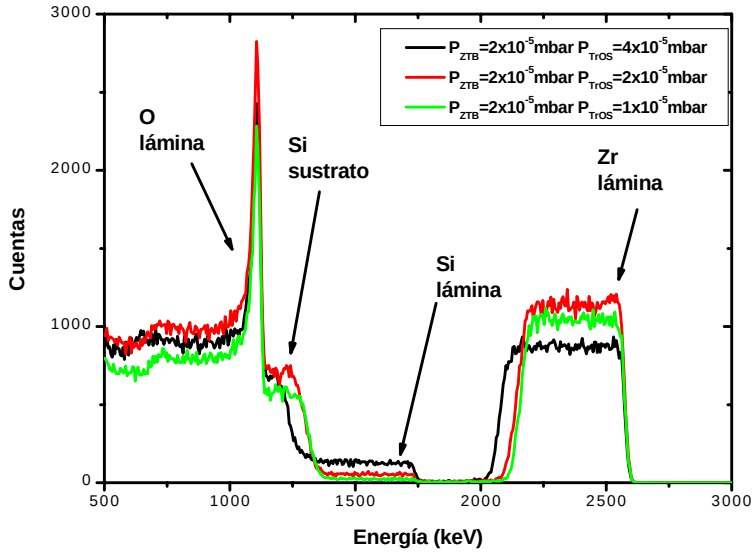


Fig. 80.- Espectros RBS (He^{2+} de energía 3050 keV y ángulo dispersión 165º) de láminas de espesores mayores de 600 nm y estequiometría $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.45, x=0.65 y x=0.80 asistidas con iones O_2^+.

Variando las presiones parciales de los precursores se han logrado estequiometrías $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con valores de x desde 0.00 a 1.00. En la Fig. 81 se muestra la correlación entre el cociente de la presión parcial de ZTB y TrOS y la concentración atómica relativa (x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$) en las capas determinada por RBS. Nótese que para la misma presión parcial de los precursores ZTB y TrOS, las láminas quedan enriquecidas en Zr. Esto es consistente con la mayor velocidad de deposición que observamos en láminas de ZrO_2 respecto de aquéllas de SiO_2.

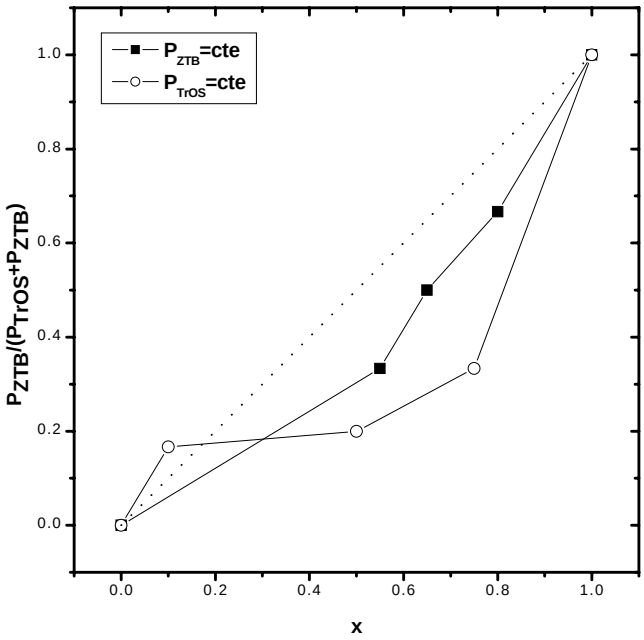


Fig. 81.- Representación de la relación de presiones parciales necesarias para lograr una concentración de Zr x en láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas con iones de 400 eV.

Contenido en Ar

La técnica RBS nos permite determinar si existe presencia de Ar en las láminas cuyo crecimiento se asistió usando iones Ar^+ junto con iones O_2^+. En la Fig. 82 se muestran dos espectros RBS normalizados de muestras de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con distinta relación de gases Ar y O_2 introducidos en el cañón de iones. Para la lámina en la que la mezcla tuvo un cociente $P_{Ar}/P_O=7$ se observa la señal procedente de la retrodispersión de las partículas alfa al interaccionar con el Ar absorbido en la lámina, mientras que no se observa dicha señal para la lámina en la que sólo se utilizaron iones O_2^+.

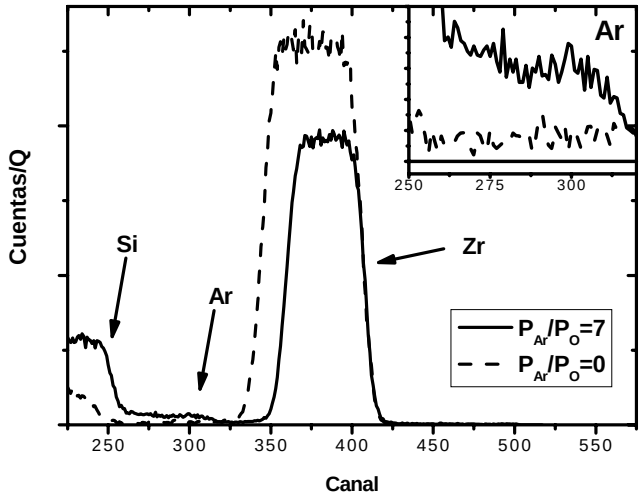


Fig. 82.- Espectros normalizados de RBS de muestras de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ en las que la relación de gases Ar y O introducidos en el cañón de iones de 7 y 0.

Así hemos comprobado que las láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ incorporan Ar cuando la relación de presiones parciales de gas de Ar y O_2 introducidos en el cañón de iones era superior a 5. En todos estos casos la concentración del elemento resultó aproximadamente igual al 1.0 % at, distribuido uniformemente en toda la profundidad de la lámina.

Contenido en H

Las medidas de ERDA nos permiten determinar la cantidad de H presente en la muestra, así como su perfil de concentración. Esta técnica ya ha sido utilizada en la caracterización de materiales similares al estudiado en nuestro caso (Kennedy NIMB (2002)). En la Fig. 83. se muestran espectros ERDA normalizados de láminas de SiO_2 de 157 nm de espesor, $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.15 y 200 nm de espesor, y de ZrO_2 de 140 nm de espesor. Para hacer una comparación cualitativa es importante elegir muestras con espesores similares puesto que muestras con espesores muy diferentes darán lugar a

espectros ERDA con formación muy distinta y de difícil comparación entre sí. Podemos observar cómo a medida que disminuye la concentración de Zr lo hace también señal de H.

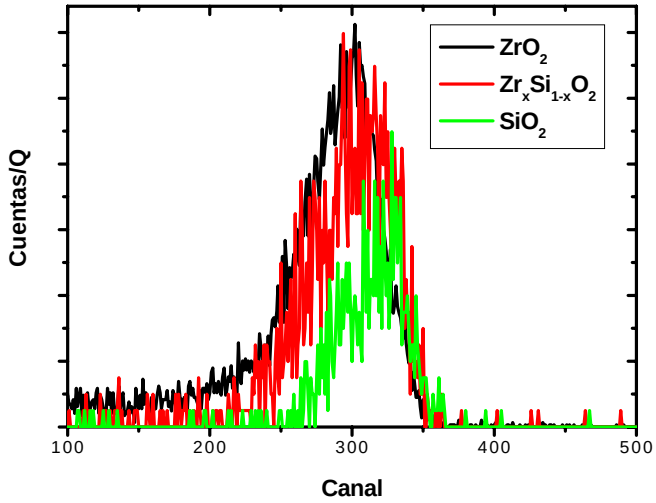


Fig. 83.- Espectros de ERDA (partículas He^{2+} de energía en torno a 3000 keV, ángulo de dispersión 35º y ángulo de inclinación 65º) de láminas de SiO_2, una lámina de ZrO_2 y una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.15.

Realizando simulaciones de los espectros ERDA con el programa informático SIMNRA y ajustando sus resultados con los obtenidos por RBS y NRA podemos hallar de manera cuantitativa la concentración de H en las capas. La Fig. 84 y Fig. 85 muestran los resultados cuantitativos obtenidos con técnicas IBA (RBS+NRA+ERDA) para láminas crecidas con iones de 200 eV y 400 eV de energía respectivamente. Para láminas depositadas en las mismas condiciones, volvemos a ver una tendencia creciente de la concentración H % at. a medida que aumenta el coeficiente x llegando a un máximo para luego disminuir en las capas de ZrO_2.

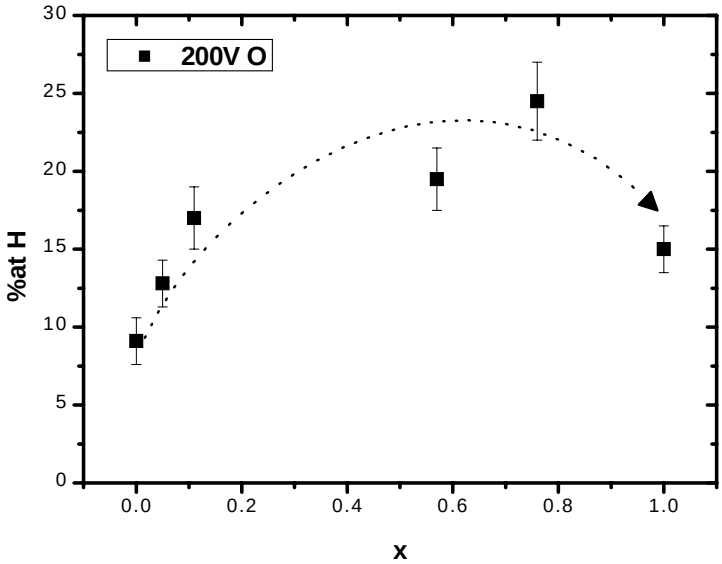


Fig. 84.- Concentración de H (%at) frente a la concentración x $Zr_xSi_{1-x}O_2$ en láminas crecidas a temperatura ambiente con iones O_2^+ acelerados con una energía de 200 eV.

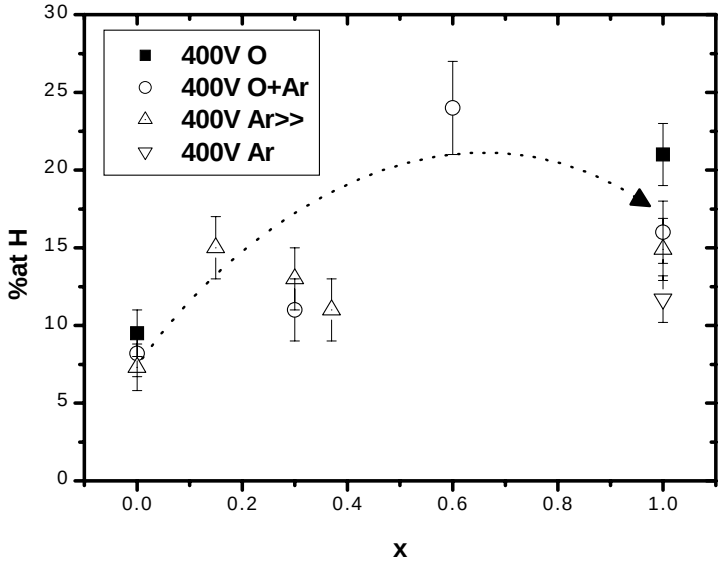


Fig. 85.- Concentración de H (%at) frente a la concentración x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$ en láminas crecidas a temperatura ambiente con diferentes mezclas de iones acelerados con una energía de 400 eV.

Si comparamos la Fig. 84 y Fig. 85 notaremos que no se observan diferencias significativas al aplicar una mayor energía a los iones que asisten el crecimiento, siendo las concentraciones %at H similares cuando asistimos el crecimiento de las láminas con iones de 200 eV y 400 eV de energía. Asimismo se observa que en general los valores más bajos de concentración de H se encuentran en láminas sintetizadas con una mezcla de iones O_2^+ y Ar^+ (Ar^+>>).

Contenido en C

En la Fig. 86 y Fig. 87 se pueden observar los resultados cuantitativos del cálculo de la concentración de C (%at) obtenidos por con técnicas IBA (RBS+NRA+ERDA) para láminas crecidas con iones de 200 eV y 400 eV de energía respectivamente. En estas figuras se observa en ambos casos una tendencia creciente en la concentración de C (% at) a medida que aumenta la concentración x de Zr. Los valores más altos (7-8 % at) se alcanzan para láminas de ZrO_2 asistidas únicamente con iones O_2^+ de 200 ó 400 eV de energía y concentración x entre 0.6 y 1.0. Dicho valor se puede reducir introduciendo Ar en la mezcla de gases como ya vimos en el apartado correspondiente a la concentración de C en ZrO_2 (apartado 4.4.3).

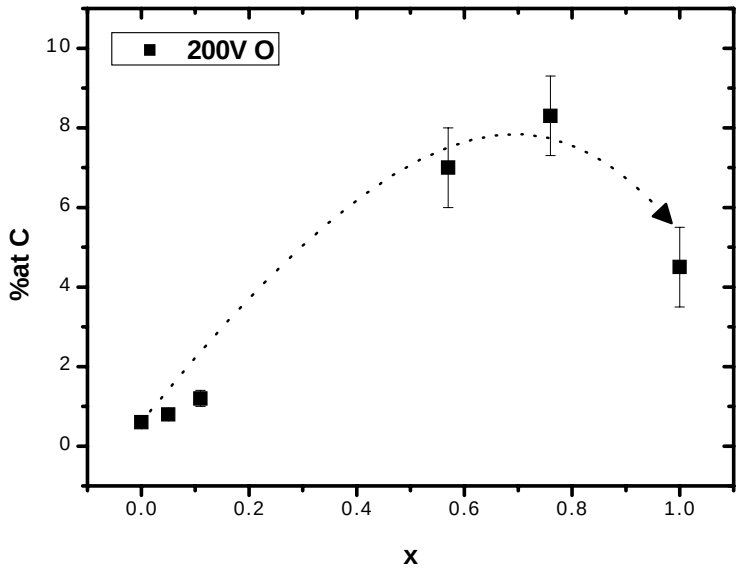


Fig. 86.- Concentración de C (%at) frente a la concentración x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$ en láminas crecidas a temperatura ambiente con iones O_2^+ acelerados con una energía de 200 eV.

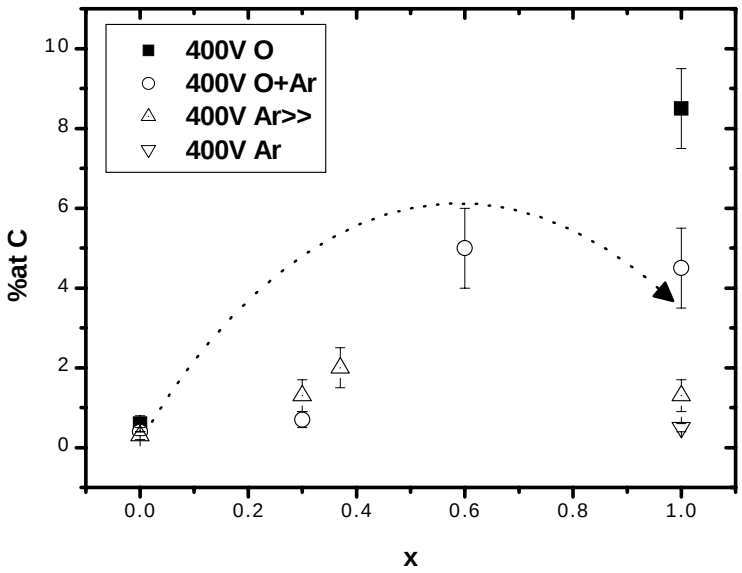


Fig. 87.- Concentración de C (%at) frente a la concentración x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$ en láminas crecidas a temperatura ambiente con iones O_2^+ acelerados con una energía de 400 eV.

En general, se observa que para concentraciones pequeñas de Zr ($x<0.2$) la cantidad de C incorporado está por debajo del 2 %at, independientemente del gas y energía de bombardeo, mientras que para conseguir valores similares para $x>0.2$ es necesario asistir los depósitos con 400 eV y Ar en el gas de bombardeo.

Contenido en O

Las Fig. 88 y Fig. 89 muestran el cociente entre la concentración de O (%at) y la suma de las concentraciones de Zr y Si (%at) para láminas crecidas con iones O_2^+ de 200 eV (Fig. 88) y con distintos tipos de iones 400 eV (Fig. 89).

Se observa, en general, una tendencia creciente del cociente a medida que aumenta la concentración x de Zr en las capas, alcanzando un máximo, para valores de x=0.6-0.8, para luego volver a disminuir en el caso del ZrO_2. Los valores máximos obtenidos son excesivamente altos, aunque se observa que éstos disminuyen al asistir el crecimiento con una mayor cantidad de iones Ar^+ de 400 eV de energía. Observamos valores significativamente mayores que 2 tanto para láminas asistidas con iones de 200 eV como para láminas asistidas con iones de 400 eV, pero a partir de x=0.30 se puede apreciar que el cociente es menor en el caso de láminas crecidas con iones de 400 eV de energía.

En la Fig. 89 se muestra el efecto de las distintas combinaciones de iones que hemos utilizado para asistir el crecimiento de las láminas. Podemos observar que los valores del cociente entre la concentración de O (%at) y la suma de las concentraciones de Zr y Si (%at) más próximos a 2.0 se consiguen para las láminas que fueron crecidas utilizando mezclas de iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) y para las que fueron crecidas utilizando sólo iones Ar^+.

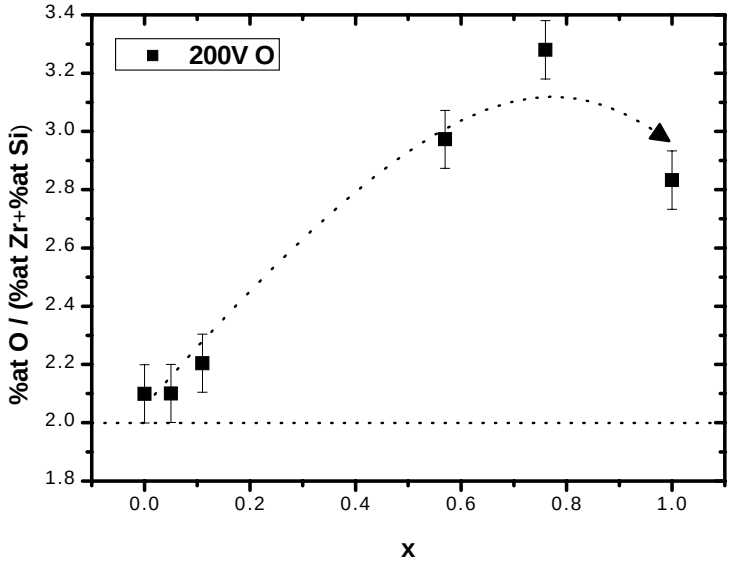


Fig. 88.- Cociente entre la concentración de O (%at) y la suma de las concentraciones de Zr y Si (%at) frente a la concentración x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$ en láminas crecidas a temperatura ambiente con iones O_2^+ acelerados con una energía de 200 eV.

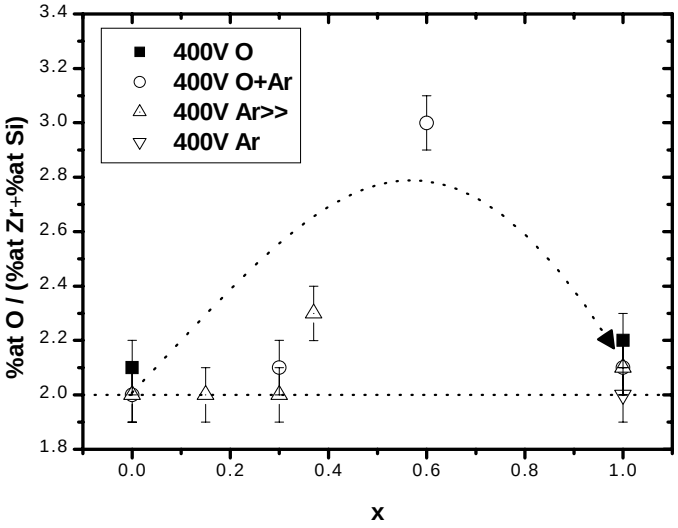


Fig. 89.- Cociente entre la concentración de O (%at) y la suma de las concentraciones de Zr y Si (%at) frente a la concentración x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$ en láminas crecidas temperatura ambiente con iones O_2^+, O_2^++Ar^+, Ar^+>> y Ar acelerados con una energía de 400 eV.

En resumen, hemos podido ver cómo, en general, se da siempre el mismo comportamiento para la concentración de H, C y el cociente de concentraciones de O/(Zr+Si) de las capas, consistiendo éste en un aumento a medida que aumenta la concentración de Zr, la consecución de un máximo para una composición intermedia con elevada concentración de Zr y un posterior descenso para películas de ZrO_2.

4.4.4. Efecto del recocido

En este apartado se mostrará el efecto sobre las capas que se produce al someter las mismas a un proceso de recocido ex situ a una temperatura de 300 ºC durante 300 minutos en atmósfera de aire.

En la Fig. 90 se muestra el espesor de láminas crecidas con iones de 400 V medido por espectroscopia de transmisión UV-vis antes y después de ser sometidas las muestras al tratamiento de recocido. Podemos observar que el espesor de las láminas disminuye siempre después del recocido. Este descenso en el espesor viene asociado a una compactación y aumento en la densidad, siendo este efecto más apreciable sobre láminas cuyo crecimiento se asistió con iones de 200 eV.

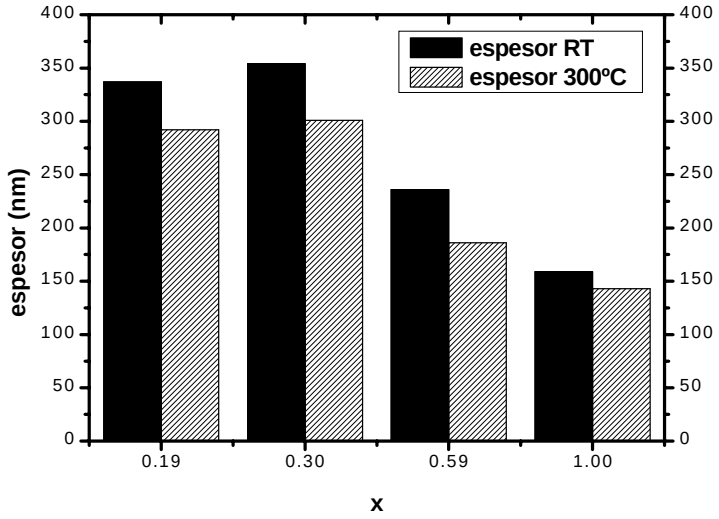


Fig. 90.- Representación del espesor de distintas muestras sintetizadas a temperatura ambiente, antes (RT) y después de ser sometidas a un recocido de 300 ºC.

Como se ha mencionado anteriormente, es importante estudiar la respuesta de las muestras al ser calentadas, ya que podría darse la segregación de fases tras un tratamiento térmico. En las Fig. 91 se muestran los espectros de FTIR de cuatro láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con (a) x=0.00, (b) x=0.30, (c) x=0.60 y (d) x=1.00 que resumen la respuesta de las muestras a nuestro tratamiento térmico posterior al depósito. En la Fig. 91 (a) no hay variación en los espectros adquiridos antes y después de calentar la muestra. En la Fig. 91 (b), (c) y (d) podemos apreciar una reducción de los grupos carboxílicos (-OH a 2600-3500 cm^{-1}, C=O a 1700 cm^{-1} y C-O a 1300-1400 cm^{-1}) después de someter las capas al proceso de recocido. Este decrecimiento de las señales es más pronunciado para el caso de los enlaces C=O (1700 cm^{-1}) y C-O (1300-1400 cm^{-1}), manteniéndose en las láminas aún una cierta cantidad de enlaces –OH (2600-3500 cm^{-1}). Junto a esta reducción, podemos observar en la Fig. 91 (b), (c) un ligero incremento de la señal de los enlaces Zr-O-Zr (entorno a 450 cm^{-1}) respecto a la señal de los enlaces Si-O-Zr (entorno a 970 cm^{-1}). Esto nos indica un incremento en el número de enlaces primeros respecto a aquellos de la fase intermedia, pudiéndose entender esta situación como el comienzo de una segregación de fase. No obstante, esta segregación no es completa ya que en dicho caso observaríamos con toda claridad los picos propios de los enlaces Si-O-Si (1070 cm^{-1}) (Lucovsky ASS 234 (2004)).

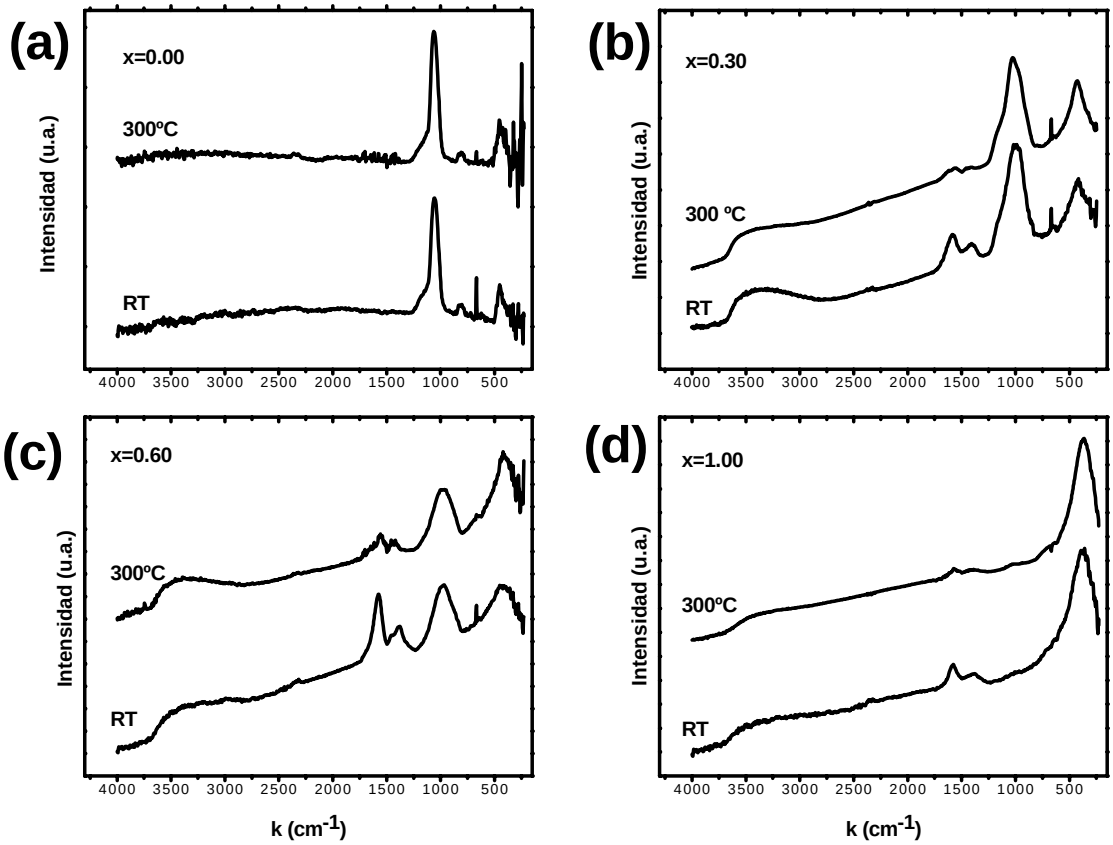


Fig. 91.- Espectros FTIR de muestras de $Zr_xSi_{1-x}O_2$, sintetizadas con una mezclas de gases O_2+Ar y una energía de los iones de 400 eV, antes (RT) y después de ser calentadas a 300 ºC durante 300 minutos.

En la Fig. 92 se muestra la variación de la concentración de H %at para distintas láminas con composición intermedia. Podemos observar variaciones de en torno a un 10 %at para aquéllas láminas que resultaron tener una mayor concentración de H inicial, que fueron aquéllas con una mayor concentración de Zr y con mayor cantidad de O en la mezcla de gases introducidos en el cañón de iones. Para la capa con x=0.30 y asistida con una mezcla de iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) de 400 eV de energía, la concentración de H se reduce por debajo de un 10 %at después de someter la muestra al proceso de recocido a 300 ºC.

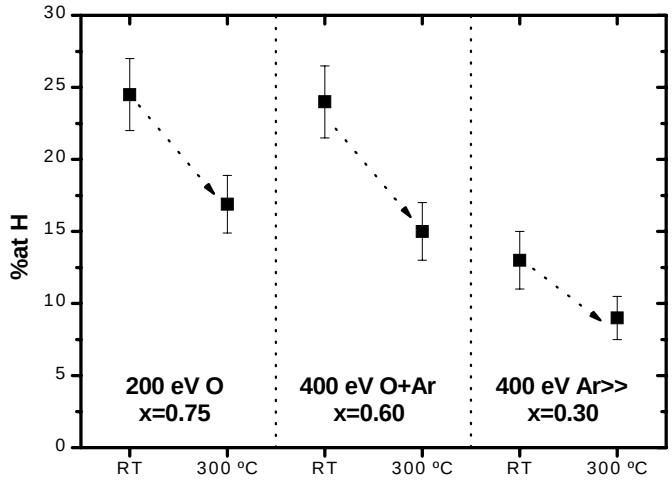


Fig. 92.- Representación de la concentración de H (%at) para distintas láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con 0<x<1 antes (RT) y después (300 ºC) de ser sometidas al proceso de recocido a 300 ºC durante 300 minutos en atmósfera de aire.

En la Fig. 93 se muestra la variación de la concentración de C %at para distintas láminas con composición intermedia. Se aprecian variaciones de en torno a un 3 %at para aquéllas láminas que inicialmente tenían una mayor concentración de C, que eran aquéllas con una mayor concentración de Zr y con mayor cantidad de O en la mezcla de gases introducidos en el cañón de iones. Para las capas asistidas con una mezcla de iones O_2^++Ar^+ y O_2^++Ar^+ (Ar>>) de 400 eV de energía, la concentración de C se reduce por debajo de un 1 %at después de someter las muestras al proceso de recocido a 300 ºC.

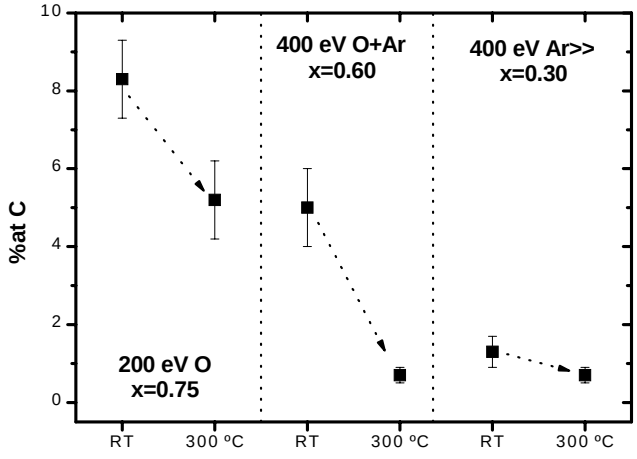


Fig. 93.- Representación de la concentración de C (%at) para distintas láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con 0<x<1 antes (RT) y después (300 ºC) de ser sometidas al proceso de recocido a 300 ºC durante 300 minutos en atmósfera de aire.

En la Fig. 94 se muestra la variación del cociente entre la concentración de O (%at) y la suma de las concentraciones de Zr y Si (%at) para distintas láminas con

composición intermedia. Observamos que este cociente, inicialmente muy alto en láminas asistidas con gran cantidad de iones O_2^+ se reduce significativamente, sobre todo en el caso de láminas sintetizadas con iones de 400 eV de energía. La concentración residual en láminas asistidas con iones de 200 eV se puede deber a que estas son menos compactas que aquéllas que fueron crecidas con iones de 400 eV, lo cual favorece la deserción de grupos –OH, H_2O, etc. Para láminas asistidas con iones 400 eV de energía el cociente adquiere valores por debajo de 2.1 en ambos casos, siendo la situación más favorable aquélla en la que la mezcla de gases introducidos en el cañón de iones tenía una gran cantidad de Ar. En este último caso el cociente toma el valor 2.0.

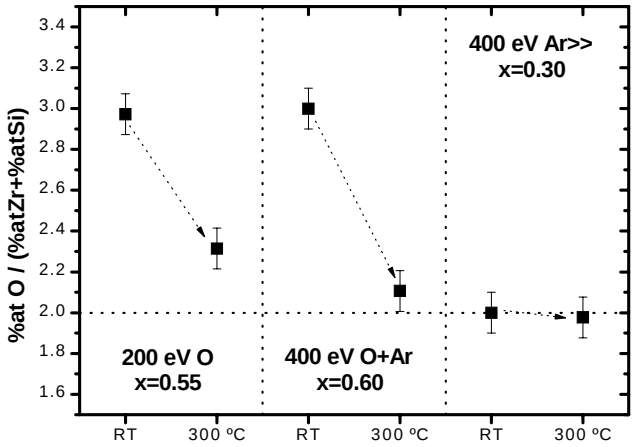


Fig. 94.- Representación del cociente entre la concentración de O (%at) y la suma de las concentraciones de Zr y Si (%at) para distintas láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con 0<x<1 antes (RT) y después (300 ºC) de ser sometidas al proceso de recocido a 300 ºC durante 300 minutos en atmósfera de aire.

4.5. Densidad de las capas $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas por IBICVD

El conocimiento de la densidad de las láminas sintetizadas es importante ya que ésta va a influir directamente en las propiedades de las mismas. Hemos utilizado en nuestro estudio el uso combinado de las técnicas IBA y SEM en sección transversal para determinar la densidad de las capas fabricadas. La expresión general de la densidad vendrá dada por

$$\rho = \frac{\sigma}{t} \cdot \frac{P_{mol}}{N_{Av}}$$

donde σ es la densidad superficial (at/cm^2, obtenida por IBA), t es el espesor físico (cm, obtenido por SEM), P_{mol} es peso molecular y N_{Av} es el número de Avogrado. Las barras de error en la densidad son de un 10% por efecto combinado de los errores de las técnicas IBA y SEM.

A partir de aquí hemos utilizado dos estrategias diferentes. En la estrategia 1 hemos tomado únicamente los átomos de Zr, Si y O tanto para cuantificar σ como para calcular el P_{mol} de las capas. En este caso hemos tomado la concentración de O como el doble de las concentraciones de Zr y Si. En la estrategia 2 tomamos todos los átomos presentes en las capas, incluyendo las impurezas de C, H, O en exceso y Ar. Justificamos estas dos estrategias de cuantificación a priori por el hecho de que conocemos que la concentración de H en las capas es elevada y podría distorsionar la cuantificación de la estrategia1 (que es la utilizada más frecuentemente cuando se recurre a las técnicas IBA)

En el caso de la aproximación de la estrategia 1 la expresión para evaluar la densidad quedará

$$\rho\left(\frac{g}{cm^3}\right) = \rho_1 = \frac{\sigma_1(at/cm^2)}{t(cm)} \cdot \frac{P_{mol}(g)}{N_{Av}(at)} =$$
$$= \frac{\sigma_1(at/cm^2)}{t(cm)} \cdot \frac{[91 \cdot x + 28 \cdot (1-x) + 16 \cdot 2](g)}{3 \cdot 6.023 \cdot 10^{23}(at)}$$

donde σ_1 tan sólo tiene en cuenta los átomos por centímetro cuadrado de Zr, Si y O (considerando O=2·(Zr+Si). Para el caso de la aproximación de la estrategia 2 la expresión para evaluar la densidad quedará

$$\rho\left(\frac{g}{cm^3}\right) = \rho_2 = \frac{\sigma_2\left(at/cm^2\right)}{t(cm)} \cdot \frac{P_{mol}(g)}{N_{Av}(at)} =$$
$$= \frac{\sigma_2\left(at/cm^2\right)}{t(cm)} \cdot \frac{[91 \cdot Zr + 28 \cdot Si + 16 \cdot O + 12 \cdot C + 1 \cdot H + 40 \cdot Ar](g)}{6.023 \cdot 10^{23}(at)}$$

donde σ_2 tiene en cuenta todos los átomos por centímetro cuadrado y *Zr, Si, O, C, H* y *Ar* son las concentraciones de los elementos normalizada la suma a la unidad.

Las dos aproximaciones, aplicadas al conjunto de muestras descritas en los apartados anteriores, dan como resultado los valores de densidad que se muestran en las Fig. 95 y Fig. 96 junto a muestras de referencia compacta de SiO_2, $ZrSiO_4$ y ZrO_2. En estas figuras se observa que, en general, es grande la dispersión de valores asignable a las distintas condiciones de preparación utilizadas. También podemos observar cómo la densidad aumenta con el contenido en Zr, aunque los valores absolutos quedan sensiblemente por debajo de muestras de referencia compacta.

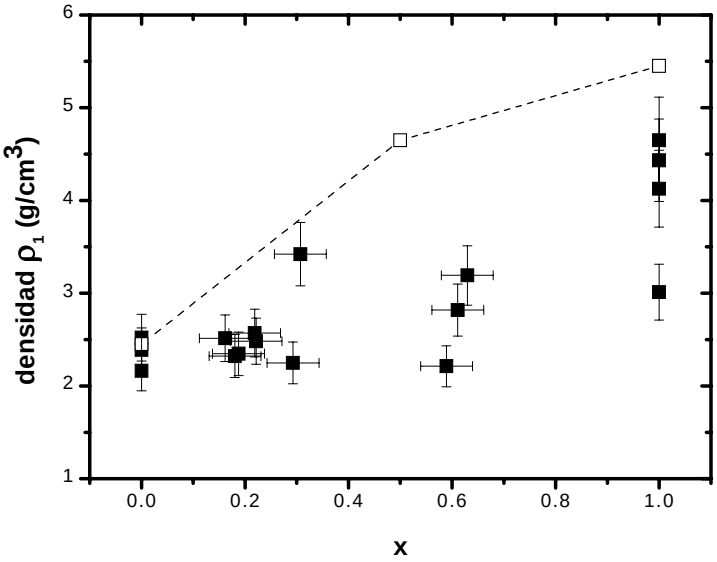


Fig. 95. Densidad ρ_1 de láminas preparadas con iones de 200 y 400 eV y distintas proporciones de Ar en el gas de bombardeo. Se añaden los valores de densidad reportados en la literatura para SiO_2, $ZrSiO_4$ y ZrO_2 en forma compacta.

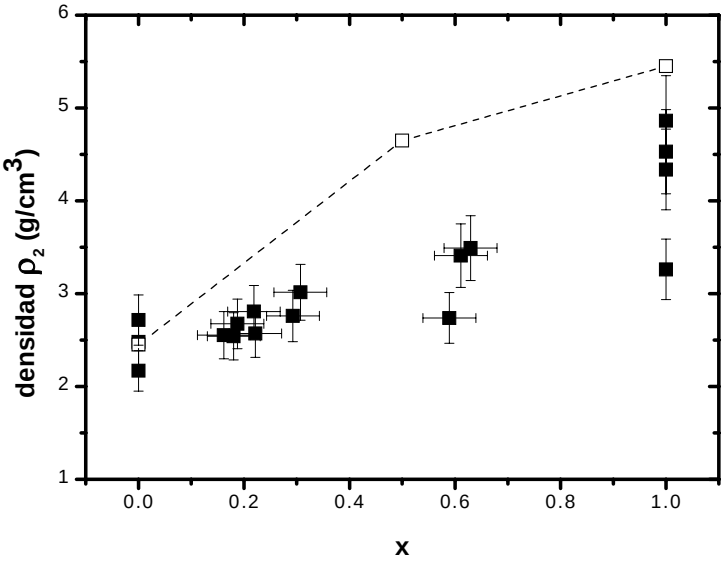


Fig. 96. Densidad ρ_2 de láminas preparadas con iones de 200 y 400 eV y distintas proporciones de Ar en el gas de bombardeo. Se añaden los valores de densidad reportados en la literatura para SiO_2, $ZrSiO_4$ y ZrO_2 en forma compacta.

Ambas aproximaciones dan valores de densidad muy similares. La Fig. 97 muestra que la aproximación ρ_2, que considera todos los átomos presentes en la capa, da valores de densidad sistemáticamente algo mayores que si se considera la aproximación ρ_1. Esta diferencia es para el conjunto de muestras empleadas de 0.3 g/cm^3. Hacemos notar que esta diferencia es pequeña comparada con los valores de densidad obtenidos para distintas condiciones de preparación, por lo que la aproximación ρ_1 también se puede considerar válida.

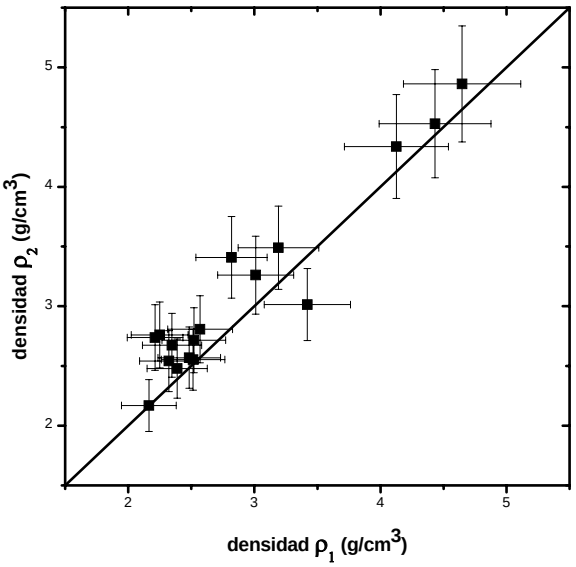


Fig. 97.- Representación de los valores de densidad calculados con la aproximación ρ_1 y la aproximación ρ_2 para un conjunto de capas preparadas con iones de 200 y 400 eV y distintas proporciones de Ar en el gas de bombardeo.

Ya que tanto el C como el Ar se encuentran en concentraciones pequeñas en las capas depositadas, estudiaremos la relación de la densidad con la concentración de H. Así, veremos cómo varía la densidad de capas con la misma concentración x de Zr y distintas concentraciones de H. En la Fig. 98 se representa la densidad de láminas de ZrO_2 frente a la concentración de H %at. Podemos observar cómo disminuye la densidad de las capas a medida que aumenta la concentración de H %at en las mismas. Destacamos también que el valor más bajo de la densidad (3.3 g/cm^3) se da para una lámina que no sólo tiene una alta concentración de H sino que además fue asistida en su crecimiento con iones de 200 eV.

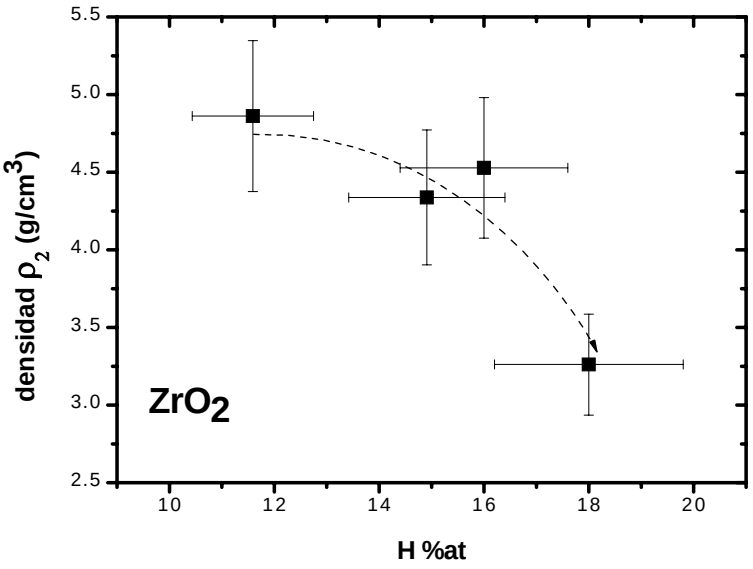


Fig. 98.- Representación de la densidad frente a la concentración de H % at en láminas de ZrO_2 preparadas con iones de 200 y 400 eV de energía.

En la Fig. 99 se representa la densidad de láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ (x=0.60) frente a la concentración de H %at. En este caso el efecto del descenso de la densidad a medida que aumenta la concentración de H %at no es tan claro como en el caso de las capas de ZrO_2. Se observa que se han obtenido capas con contenido de H entre 18 y 26 % at, cuyas densidades han oscilado entre 2.7 y 3.5 g/cm^3, disminuyendo a medida que aumenta la concentración de H en las capas.

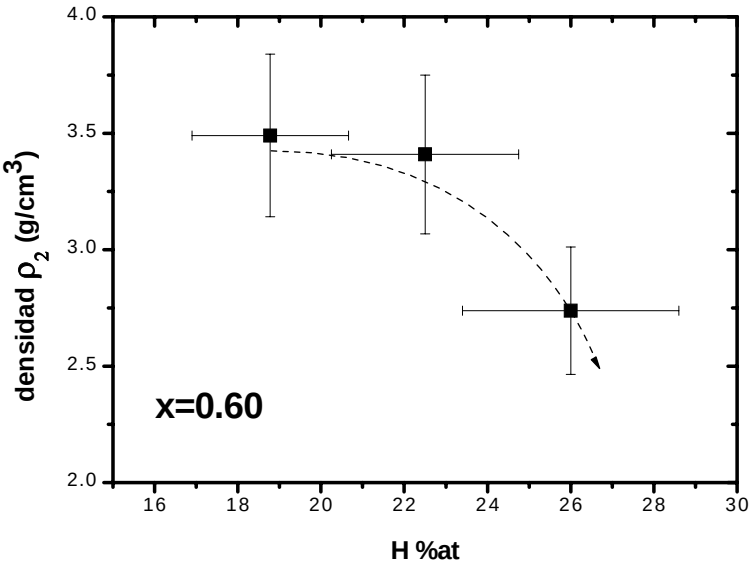


Fig. 99.- Representación de la densidad frente a la concentración de H % at en láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas con iones de 400 eV de energía.

En la Fig. 100 se representan los valores de densidad obtenidos para láminas de SiO_2 y láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con baja concentración de Zr (x<0.30) frente a la concentración de H %at Se observa que la densidad apenas varía en este rango de concentraciones.

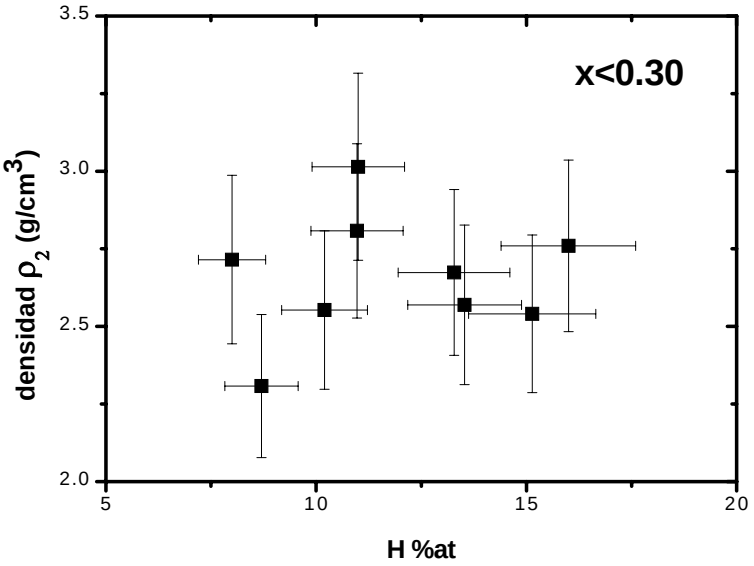


Fig. 100.- Representación de la densidad frente a la concentración de H % at en láminas de SiO_2 y $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas con iones de 400 eV de energía.

4.6. Discusión

4.6.1. Capacidad de los iones para descomponer los precursores en superficie: efectos balísticos

A continuación realizaremos una breve discusión sobre la capacidad de los iones para descomponer mayor o menor cantidad de moléculas adsorbidas en función de su energía y peso atómico. Una posible explicación del descenso de la concentración de impurezas al aumentar la concentración de Ar en el gas de bombardeo podría ser la existencia de un momento umbral que previniera la incorporación de estos grupos a las películas, ya que el momento transferido a los átomos de la lámina por los iones Ar^+ de 400 eV de energía es más de 2 veces aquél transferido por iones O_2^+ de 400 eV de energía (Alvisi TSF 354 (1999)). En lo relativo al desbastado de la superficie por los iones acelerados, diremos que éste es muy pequeño para los iones y energías utilizadas en el bombardeo (Wittmaack PRB 68 (2003)).

Cuando aceleramos una molécula de O_2^+ con energía de E eV, ésta se rompe cuando contacta con el sustrato produciéndose dos iones con la mitad de la energía cada uno. Las condiciones que hemos utilizado para nuestra deposición, las podemos agrupar en los siguientes casos extremos después de incidir el ion inicial sobre el sustrato: Ar^+ a 400 eV (cuando aceleramos iones Ar^+ con 400 eV de energía), O^+ a 200 eV (cuando aceleramos iones O_2^+ con 400 eV de energía) y O^+ a 100 eV (cuando aceleramos iones O_2^+ con 400 eV de energía). Con el programa informático TRIM (www.srim.org, Ziegler "The Stopping and Range of Ions in Solids" (1984)), que calcula mediante el método de Montecarlo las trayectorias de iones acelerados al incidir con un blanco, podemos realizar simulaciones tanto de la distribución de los iones en un blanco dado como de las diversas pérdidas de energía. En la Fig. 101 se muestran las simulaciones TRIM de la distribución de los iones acelerados en el blanco en SiO_2 y ZrO_2. Ambas simulaciones se han realizado tomando el mismo número de partículas incidentes. Podemos observar que la penetración de los iones resulta un poco mayor en el SiO_2 y el ZrO_2. Así si nos fijamos en la mitad de altura del pico de Ar, por ej., vemos que estos iones penetran hasta 25 Å para un sustrato de SiO_2 y 20 Å para un sustrato de ZrO_2. No obstante, la capacidad de los iones para romper las moléculas del precursor adsorbido sobre el sustrato estará relacionada más bien con la energía que éstos son capaces de transferir a los átomos del blanco cuando penetran en él. En la Fig. 102 se muestran las simulaciones TRIM de la energía transferida por los distintos tipos de iones a un sustrato dado. Hemos representado también una línea discontinua para la energía de 3 eV, que es una buena aproximación a la energía de enlace en los distintos tipos de moléculas absorbidos sobre el sustrato durante la deposición. Se puede ver en la figura

que en la región más superficial (0-5 Å) la energía que transfieren a los átomos del blanco los iones Ar^+ de 400 eV (~25 eV) es más del doble que para los iones O_2^+ de 400 eV (~10 eV) y unas cuatro veces mayor que la que transfieren los iones O_2^+ de 200 eV (~6 eV). Este hecho nos permite asignar a los iones Ar^+ de 400 eV una mayor capacidad de descomposición de moléculas, puesto que aunque en ambos casos la energía es suficiente para romper los enlaces del precursor (>3 eV), el Ar^+ podrá romper un mayor número de enlaces. Si nos fijamos en regiones más profundas (5-30 Å) vemos cómo los iones Ar^+ aún mantienen energía suficiente para romper los enlaces de moléculas incluidas en el material en crecimiento, mientras que los iones O_2^+, especialmente los de 200 eV, pierden rápidamente la capacidad de transferir la energía necesaria para romper los enlaces. Así, para el caso del ZrO_2, los iones O_2^+ de 200 eV sólo podrán penetrar hasta 6 Å rompiendo enlaces, los de O_2^+ de 400 eV hasta 14 Å y los iones Ar^+ de 400 eV penetran hasta 18 Å. En cualquier caso, ninguno de los iones acelerados tendrá capacidad para mover átomos a una profundidad mayor a 20 Å de la superficie. Podemos pensar, entonces, que mientras mayor sea la proporción de iones Ar^+ con los que asistimos el crecimiento de la capa, más efectiva será la ruptura de las moléculas adsorbidas sobre el sustrato. Este efecto será más visible cuando utilizamos el precursor tert-butóxido de zirconio (IV) ($Zr[OC(CH_3)_3]_4$), que es el que da lugar a las moléculas procedentes de la oxidación parcial de radicales libres del precursor.

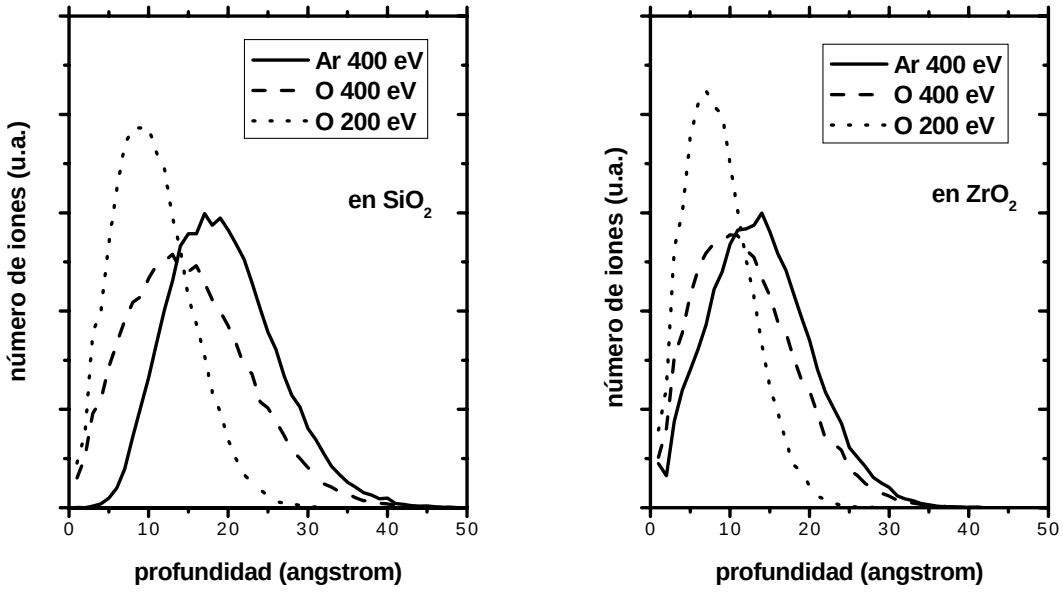


Fig. 101.- Simulación de la distribución en profundidad para diferentes tipos iones acelerados sobre blancos de SiO_2 y de ZrO_2.

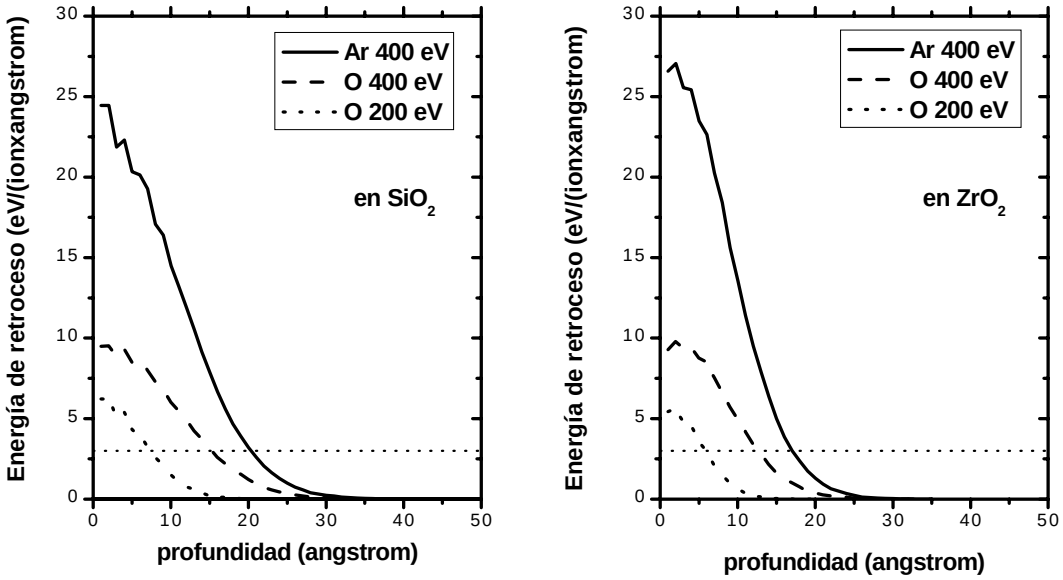


Fig. 102.- Simulación de la energía perdida por los iones incidentes en colisiones con núcleos del blanco para diferentes tipos iones acelerados sobre blancos de SiO_2 y de ZrO_2.

Respecto a la descomposición del precursor adsorbido sobre el sustrato diremos que sólo hemos encontrados trazas de CH_n correspondientes a precursor no descompuesto en los casos en los que la presión de ZTB resultó excesivamente alta, y por lo tanto también la velocidad de deposición.

4.6.2. Presencia de grupos carboxílicos en las láminas

El hecho de que la concentración atómica de C y H sea mayor en las láminas que contienen una mayor concentración de Zr, unido a que esta presencia se da en forma de grupos carboxílicos, nos hace pensar que estas impurezas se deben a la oxidación incompleta de radicales libres de ZTB. Los grupos carboxílicos no son reportados en la literatura cuando en la preparación de silicatos de zirconio por descomposición térmica de ZTB (Lucovsky APL 77 (2000), Lucovsky ASS 234 (2004)), aunque sí en la preparación de películas por plasma de microondas (Cho JVSTA 19 (2001) 2751). Hemos observado que la cantidad de grupos carboxílicos aumenta cuando las películas se producen bombardeando exclusivamente con iones O_2^+ de la misma energía cinética. Junto a esto, la incorporación de grupos carboxílicos es menos efectiva cuando el porcentaje de Ar en el gas de bombardeo aumenta. A la vista de estos resultados podríamos sugerir un mecanismo en el que radicales volátiles procedentes del precursor ZTB descompuesto se oxidan parcialmente en la cavidad en la que se forma el plasma dando lugar a radicales carboxilo y absorbiéndose posteriormente en la lámina. Estos radicales, Fig. 103, contiene los enlaces C=O, C-O y –OH que hemos obtenido en la espectrometría FTIR. La oxidación parcial explicaría también el hecho de obtener

menor cantidad de C, H y O en exceso a medida que aumenta la concentración de Ar en la mezcla de gases que utilizamos para obtener los iones que bombardean la lámina. Estos grupos carboxílicos están débilmente unidos a la estructura de las láminas porque pueden ser liberados después de un recocido a 300 ºC.

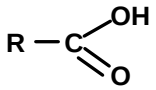


Fig. 103.- Radical carboxilo formado tras la oxidación parcial del precursor ZTB.

4.6.3. Incorporación de Ar a las láminas

Hemos comprobado que para que se produzca incorporación de Ar es necesario que la concentración de éste en el gas de bombardeo sea muy alta. En la Fig. 102 observábamos que cuando los iones Ar^+ penetran una cierta distancia en la capa que se va formando sobre el sustrato (~22 Å para el SiO_2 y 18 Å para el ZrO_2) ya no son capaces de mover de sus posiciones a los átomos vecinos por no poder transferirle la energía suficiente. Pensamos que de esta manera los iones de Ar se estabilizan y pasan a formar parte de la estructura amorfa de la capa. Además, la mayor compacidad inducida por los iones Ar^+ en las capas, contribuirá a su incorporación en la misma.

4.7. Resumen de resultados

Se han fabricado capas finas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ ($0.0< x< 0.1$) a temperatura ambiente, con espesores entre 40 y 800 nm, mediante la técnica IBICVD utilizando ZTB y TrOS como precursores de Zr y Si respectivamente.

El estudio de las imágenes de SEM y AFM nos revela que todas las láminas sintetizadas han resultado ser planas, compactas y amorfas. Se puede apreciar también por SEM la presencia de glóbulos en las láminas cuando en estas aumenta la concentración de ZrO_2. Ni en las imágenes SEM ni en la espectroscopia FTIR se pone de manifiesto la presencia de fases cristalinas.

Las capas sintetizadas son homogéneas en estequiometría para todo su espesor, como se ha desprendido del estudio combinado de las técnicas IBA empleadas en este trabajo (RBS, NRA, ERDA).

Las láminas no presentan segregación de fases de óxidos simples, como lo certifica la caracterización FTIR y las medidas de parámetro Auger. Hemos observado con la espectroscopia FTIR la presencia de enlaces Si-O-Zr en las láminas que nos hace pensar que existe en las mismas una única fase en lugar de una separación en dos fases (SiO_2 y ZrO_2). Del estudio de la Fig. 76 y Fig. 77, se desprende que en las muestras fabricadas no hay segregación de fases, ya que si la hubiera se manifestaría en una disminución de la absorción del hombro a 970 cm^{-1} asociado a grupos Si-O (de enlaces Si-O-Zr) para las muestras con $x<50$ y la aparición de los picos propios del SiO_2 para las muestras con $x>0.50$ (Lucovsky SS (2004)). En la Fig. 91 (b) observamos que, después de calentar la lámina a 300 ºC durante 300 minutos en atmósfera de aire, la reducción del hombro a 970 cm^{-1} no es lo suficientemente pronunciada como para indicar que hay segregación de fases. En la Fig. 91 (c) podemos ver que, después de calentar la muestra en las mismas condiciones anteriores, no aparecen en el espectro los picos de absorción propios de un espectro de SiO_2 (1100 cm^{-1}) y por lo tanto no hay segregación de fases. Podemos concluir, entonces, que las láminas sintetizadas a temperatura ambiente no tienen segregación de fases ni antes ni después de someterlas al tratamiento térmico de 300ºC en atmósfera de aire.

Se produce en las láminas incorporación de H, C y O en exceso. La cantidad incorporada varía con la estequiometría y también con el gas utilizado en el cañón de iones y la energía de estos. Tanto el cociente O/(Zr+Si) (%at), como las concentraciones en %at de C y H aumentan en las láminas sintetizadas a medida que aumenta la concentración x de Zr en las láminas. Para láminas puras de SiO_2 el cociente O/Si varía entre 1.9 y 2.2, la concentración de C entre 0.4-1.2 %at y la de H entre 4.0-9.0 %at Para láminas puras de ZrO_2 el cociente O/Zr varía entre 2.0 y 2.3, la concentración de C entre 1.3-4.5 %at y la de H entre 14.9-16.0 %at El cociente O/(Zr+Si) no muestra una disminución clara con la energía de los iones que asisten el crecimiento de las láminas, mientras que el C y el H sí lo hacen. Se produce la incorporación de Ar en las capas cuando se asiste el crecimiento con una mezcla de iones tal que la relación de presiones parciales de los gases Ar y O_2 es mayor que 5 (Ar>>).

Las impurezas de C, H y O en exceso presentes en las láminas se presentan principalmente como grupos carboxílicos e hidróxilos como muestran los resultados de la espectroscopia FTIR. Esta presencia aumenta cuando ambos precursores son introducidos simultáneamente en la cámara y disminuye a medida que aumenta la concentración de Ar (disminuye la concentración de O) en el gas del cañón de iones.

Para láminas crecidas con iones de 400 eV la densidad de las muestras varía desde 2.48-2.71 g/cm^3 para el SiO_2 hasta 4.33-4.86 g/cm^3 para el ZrO_2. A medida que aumenta la concentración de Zr los valores de densidad de las capas fabricadas se alejan

de aquéllos reportados en la literatura para SiO_2, $ZrSiO_4$ y ZrO_2 en forma compacta monocristalina. Se ha comprobado que la densidad disminuye a medida que aumenta la concentración de H. y también cuando se crecen las muestras con iones de 200 eV.

CAPÍTULO 5

PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS CAPAS FINAS $Zr_xSi_{1-x}O_2$ PREPARADAS POR IBICVD A TEMPERATURA AMBIENTE

5.1. Antecedentes

La fabricación de películas delgadas con índice de refracción ajustable ha adquirido en los últimos años una gran importancia en el campo de la óptica. Las láminas delgadas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ ofrecen un gran atractivo al presentar, a priori, un amplio rango de variabilidad en su índice de refracción entre aquél del SiO_2, cuyo valor para una longitud de onda de 550 nm se encuentra entre 1.45 y 1.55 (Joyce TSF (1967), Van de Ven SST (1981), Summers SST (1983)) y el del ZrO_2, 2.20 para la misma longitud de onda (Ghanashyam TSF (1992)).

En este sentido es particularmente interesante el uso de estas láminas para la fabricación de guías de onda ópticas. En éstas se necesita un índice de refracción muy preciso, un control exacto del espesor de la guía de onda, baja absorción a la longitud de onda de excitación y una mínima dispersión debida a los defectos para poder alcanzar pérdidas totales muy bajas. Ya se han estudiado láminas delgadas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ para sus aplicaciones en guías de onda (Hua JSGST (2005), Hua JNCS (2005)).

Otra de las aplicaciones ópticas de las láminas estudiadas es la fotolitografía, y más concretamente las máscaras de desplazamiento de fase de alta transmitancia (phase shift mask, PSM). Una máscara de desplazamiento de fase es una máscara que cambia la fase de la luz para causar interferencia destructiva con la luz original en el borde de la máscara. De esta manera se logra mejorar tanto la resolución como la profundidad de foco del proceso. Estas máscaras necesitan unos determinados valores de índice de refracción y coeficiente de extinción para cumplir con los requerimientos de reflectancia y transmitancia que aumentan su calidad. Diversos autores han estudiado la aplicación del $Zr_xSi_{1-x}O_2$ a este tipo de máscaras (Onodera Proceedings of SPIE 3873 (1999), Fukuara Proceedings of SPIE 3873 (1999), Nakazawa JJAP 39). Además, máscaras de desplazamiento de fase y atenuado están siendo estudiadas en la actualidad en el rango de longitudes de onda del ultravioleta profundo para su posible uso en la próxima generación de chips de memoria y microprocesadores. Será necesario, por tanto, poder estudiar el comportamiento tanto del índice de refracción como del coeficiente de extinción en este rango de frecuencias.

Son conocidas las teorías para recubrimientos antirreflectante o altamente reflectantes que utilizan multicapas alternando capas de alto índice de refracción con capas de bajo índice de refracción. Autores como Zhang (Zhang IJIM (2000)) han realizado estudios en este sentido utilizando multicapas de ZrO_2 y SiO_2. Los filtros "rugate" se definen habitualmente como recubrimientos ópticos con una variación continua del índice de refracción en la dirección perpendicular al plano de la película

(Bovard AO (1993)). Estos dispositivos resultan de especial utilidad debido a la mejora en las propiedades ópticas que suponen la supresión de harmónicos y la disminución de dispersión de la luz debido a la supresión de intercaras. El sistema que hemos empleado en este trabajo para el crecimiento de las láminas delgadas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ nos permitiría la síntesis del material variando el parámetro x durante el crecimiento, obteniendo así una lámina de composición inhomogénea controlada.

Uno de los principales problemas de los recubrimientos ópticos es la absorción de humedad cuando éstos se encuentran en contacto con el aire (Martin JMS (1986)). Esta absorción supone un problema puesto que varía el índice de refracción del recubrimiento de manera impredecible. La ausencia de poros evita la posibilidad de absorber humedad con el tiempo. La compacidad con la que el método de deposición de IBICVD dota a las láminas, evita la aparición de poros y confiere, por tanto, propiedades ópticas estables en el tiempo a las láminas.

En este capítulo mostraremos en primer lugar el índice de refracción de las láminas en el rango correspondiente al ultravioleta y el visible (200-1100 nm, ~1-6 eV). Posteriormente estudiaremos la correlación del índice de refracción con la concentración de Zr en $Zr_xSi_{1-x}O_2$, así como la influencia de la energía de bombardeo y la proporción de iones Ar^+ que asisten el crecimiento. Discutiremos el efecto que sobre el índice de refracción produce la concentración de H y C en las láminas. Estudiaremos la correlación del índice de refracción con las teorías de medio efectivo y con la polarizabilidad. En el siguiente apartado nos encargaremos de la energía de la banda prohibida. También aquí estudiaremos su dependencia con x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$, la relación de los resultados obtenidos con la concentración de C y H y el efecto del recocido a 300 ºC sobre las magnitudes estudiadas. Finalmente, extenderemos el estudio del índice de refracción a la región del ultravioleta extremo (5-80 eV) haciendo uso de los datos de la espectroscopia REELS. También obtendremos de estos espectros los valores de la función de pérdida de energía ELF, el coeficiente de extinción k y el coeficiente de absorción α.

5.2. Índice de refracción n en el UV-Vis

Como se ha visto anteriormente, se han preparado muestras con distintas estequiometrías [Zr]/ ([Si]+ [Zr]), distintos espesores y distintos contenidos de H, C y Ar incorporados en las capas. El análisis de este conjunto heterogéneo de muestras resulta complicado mediante las técnicas IBA y ópticas empleadas. Es por ello que, sin ignorar los valores concretos de la cuantificación IBA y de las propiedades ópticas, se

va a hacer más énfasis en la discusión de las tendencias observadas al variar los distintos parámetros de deposición.

5.2.1. Efecto del sustrato

Al crecer láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ sobre diferentes tipos de sustratos, podría darse el caso de que éstos tuvieran alguna influencia sobre las propiedades de las láminas. Es por eso que en primer lugar se han estudiado capas finas depositadas simultáneamente sobre sustratos de Si y cuarzo fundido y analizadas o bien en transmisión o bien en reflexión UV-vis con el fin de comparar los resultados.

En el análisis de la espectroscopia de transmisión hemos utilizado el método de Swanepoel (Swanepoel. JPE (1983)) para calcular el índice de refracción. La Fig. 104 muestra las oscilaciones en la intensidad transmitida producidas por las interferencias debido al contraste entre el índice de refracción de la capa y el índice de refracción del sustrato (cuarzo fundido con índice de refracción n=1.41). La amplitud de estas oscilaciones está relacionada con el contraste de índice de refracción entre la capa y el sustrato de cuarzo, mientras la frecuencia y número de oscilaciones está relacionado con el espesor de la capa. Es por este motivo que las capas de SiO_2 no son analizables en transmisión puesto que no se da contraste en el índice de refracción entre la capa y el sustrato. En las medidas de reflexión y elipsometría todas las láminas son analizables.

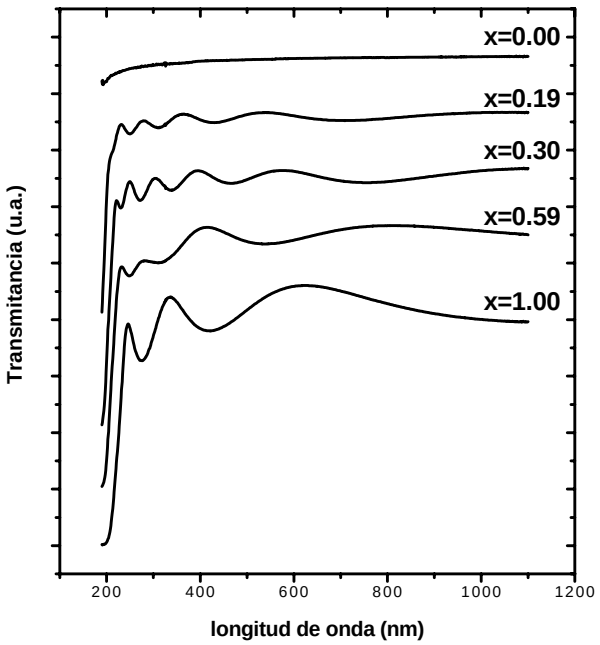


Fig. 104.- Espectros de transmisión UV-vis de láminas con distintos valores de concentración x asistidas en su crecimiento con iones de 400 eV de energía.

La Fig. 105 muestra espectros de reflectancia típicos de distintas láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ junto con el espectro de un sustrato de Si. En éstos se muestra la reflectancia normalizada con aquélla de un espejo que se toma como referencia con reflectancia igual a 1. En la Fig. 106 se muestra la normalización (con respecto al Si que utilizamos como sustrato) de tres de los espectros de reflectancia y sus correspondientes simulaciones. En el caso de los análisis de los espectros de reflectancia, la frecuencia y número de oscilaciones siguen estando relacionados con el espesor de las capas, pero la diferencia en índice de refracción de las mismas no queda reflejada de manera intuitiva en los espectros de forma tan directa como en el caso del análisis de las medidas de transmisión. Hay que notar que en este caso el contraste del índice de refracción entre capa y sustrato es siempre grande (el sustrato de Si posee un índice de refracción con valor entorno a 3.8, mientras que los valores del índice de refracción de las capas varían entre 1.4 y 2.1).

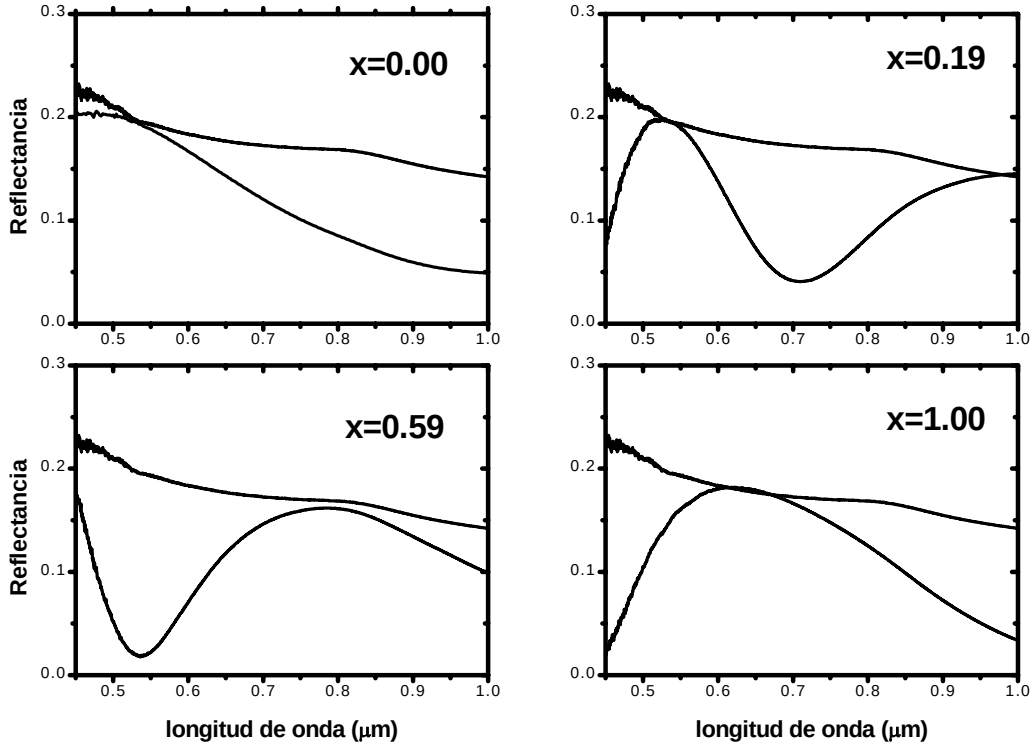


Fig. 105.- Espectros de reflectancia de láminas con distintos valores de concentración x asistidas en su crecimiento con iones de 400 eV de energía.

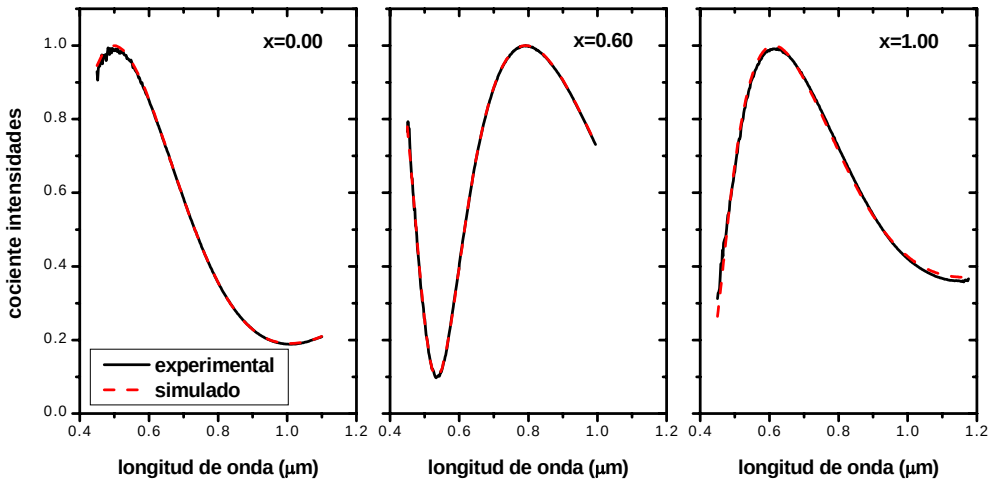


Fig. 106.- Espectros normalizados de reflectancia de una muestra de SiO_2 de 170 nm espesor, otra de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x= 0.60 de 239 nm de espesor y una de ZrO_2 de 141 nm, asistidas en su crecimiento con iones de 400 eV de energía.

Tanto para transmisión como para reflexión podemos hallar de manera unívoca el espesor (d) y el índice de refracción (n) de láminas con espesores mayores que 100 nm. No es así para el caso de espesores menores, donde el análisis resulta ambiguo y en ese caso la magnitud que calculamos es el espesor óptico, definido como el producto *n·d*. En la Fig. 107 se muestra el índice de refracción (para una longitud de onda de 550 nm) de láminas crecidas sobre sustrato de cuarzo y medido por transmisión frente a aquél de láminas con la misma estequiometría que las primeras, pero crecidas sobre sustrato de Si y medido por reflexión. Se puede apreciar que ambos valores coinciden salvo diferencias menores a un 3%, por lo que concluiremos que el índice de refracción de las capas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ que hemos fabricado no varía en función del sustrato utilizado.

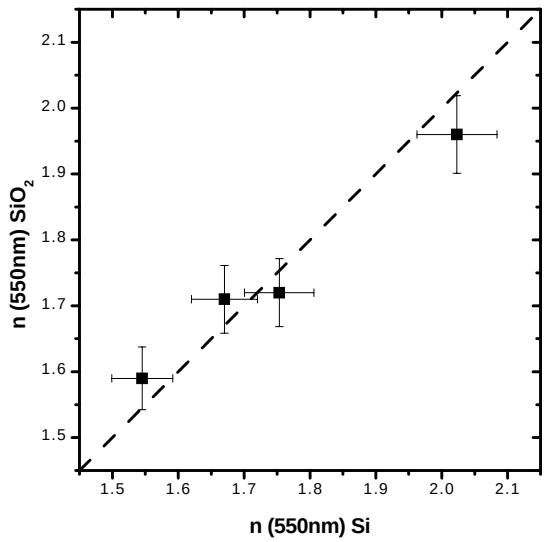


Fig. 107.- Representación del índice de refracción para una longitud de onda de 550 nm obtenido para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ crecidas sobre cuarzo (SiO_2 fundido) y Si.

5.2.2. Efecto de la estequiometría

En la Fig. 108 se muestran los resultados de los análisis del índice de refracción para láminas preparadas con iones de 400 eV donde los valores del índice de refracción corresponden a una longitud de onda de 550 nm. Vemos cómo el índice de refracción aumenta a medida que aumenta la concentración x de Zr en las láminas desde n=1.44 para una lámina de SiO_2 hasta n=2.10 para una lámina de ZrO_2. Respecto a los valores obtenidos para los casos extremos de SiO_2 y ZrO_2 podemos decir que el primero es similar al que aparece en la bibliografía para el material masivo y compacto y el segundo es algo más bajo. Estos valores referidos son 1.45-1.55 para el SiO_2 (Joyce TSF (1967), Van de Ven SST (1981), Summers SST (1983)), y 2.20 para el ZrO_2 (Ghanashyam TSF (1992)). Los valores obtenidos para láminas intermedias sintetizadas a temperatura ambiente son similares a los conseguidos por otros autores trabajando sobre láminas preparadas en distintas condiciones de temperatura y algunas de las cuales fueron sometidas a distintos tratamientos térmicos (Ghanashyam TSF (1992), Brenier TSF (2001), Reyna-García JMSME (2004), Kuo TSF (2002), Gonella CM (1999), Gryaznov IM (2001), Luna-Moreno OM (2002), Kim JVSTA (2002), Hua JSGST (2005), Hua JNCS (2005)). En la Fig. 109 se muestran los valores del índice de refracción a una longitud de onda de 550 nm calculados para láminas preparadas con iones de 200 eV. Se observa que los valores obtenidos con iones de 200 eV, son más bajos que los reportados en la bibliografía para láminas compactas. Así, una lámina de ZrO_2 asistida con iones de 200 eV alcanza un valor de índice de refracción de tan solo 1.75.

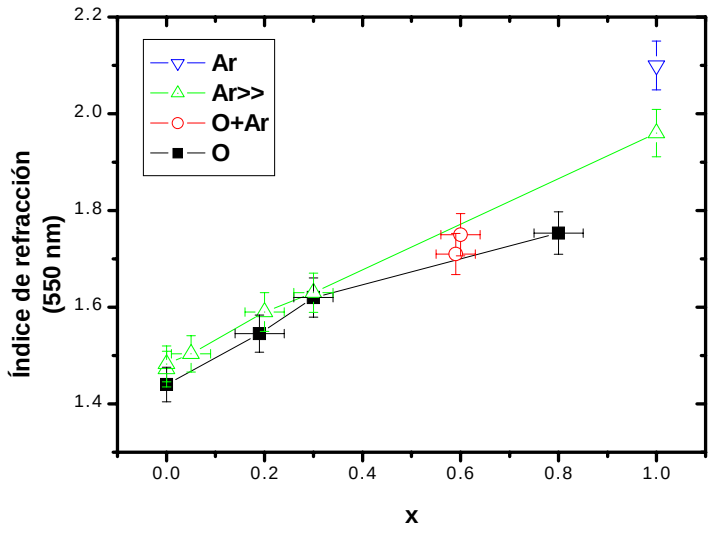


Fig. 108.- Representación del índice de refracción (λ=550nm) para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$, asistidas en su crecimiento con iones de 400 eV.

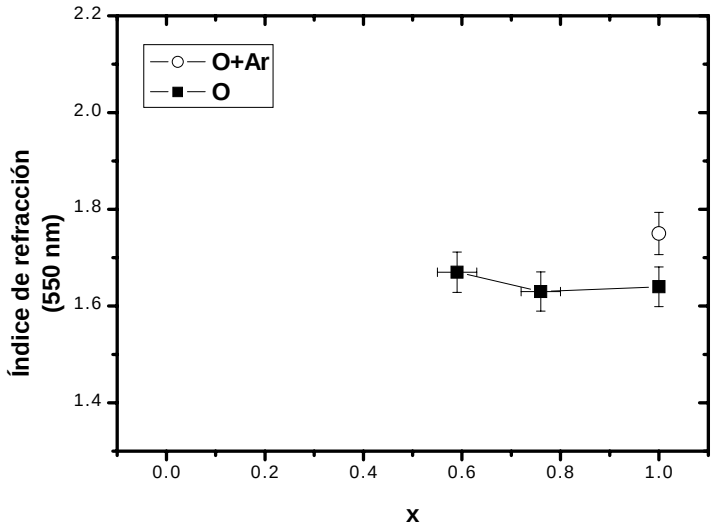


Fig. 109.- Representación del índice de refracción (λ=550nm) para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$, asistidas en su crecimiento con iones de 200 eV.

Efecto de la energía de los iones

De la comparación de las Fig. 108 y Fig. 109 observamos que los valores de índice de refracción de las láminas crecidas con iones de 200 eV de energía son menores que los de aquéllas crecidas con iones de 400 eV. Esta diferencia se acentúa para el caso de ZrO_2.

Efecto del tipo de iones

Podemos observar también en las Fig. 108 y Fig. 109 cómo para algunas capas con composición idéntica obtenemos dos valores distintos del índice de refracción. En estos casos, el mayor índice de refracción se logró para la lámina asistida en su crecimiento con una mayor cantidad de iones Ar^+. Resulta especialmente llamativo el caso de las capas de ZrO_2 con iones de 400 eV, donde pasamos de un valor de n=1.96, cuando el crecimiento fue asistido con una relación en la presión de los gases $P_{Ar}/P_{O2}=6$, a un valor de n=2.10 cuando se utilizó solamente Ar. En el caso de ZrO_2 con iones de 200 eV basta introducir una pequeña cantidad de Ar en la mezcla de gases para pasar de 1.64 a 1.75.

Efecto del recocido.

Al someter las láminas a un recocido a 300 ºC, se producen cambios en los espectros experimentales de transmisión UV-vis. A modo de ejemplo, se presentan las Fig. 110 y Fig. 111 que corresponden a muestras (preparadas a temperatura ambiente con iones O_2^+ de 400 eV) antes y después de calentarlas. La variación consiste en una disminución en el número de oscilaciones, que se debe a una disminución del espesor, y un ligero aumento en la amplitud de éstas, que se debe a un aumento del índice de refracción (Swanepoel. JPE (1983)).

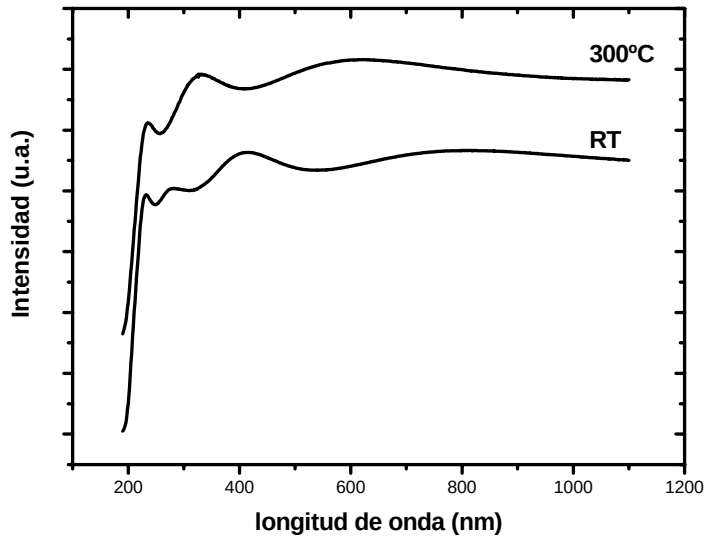


Fig. 110.- Espectros de transmisión de UV-Vis de una muestra de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.60 y 232nm de espesor crecida con iones de 400 eV a temperatura ambiente y analizada antes de calentar (RT) y después de ser sometida a recocido a 300ºC en atmósfera de aire.

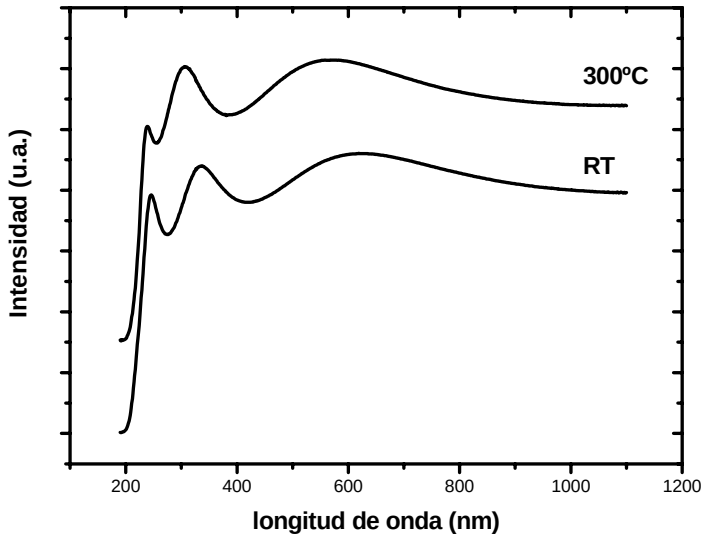


Fig. 111.- Espectros de transmisión de UV-Vis de una muestra de ZrO_2 y 159 nm de espesor crecida con iones de 400 eV a temperatura ambiente y analizada antes de calentar (RT) y después de ser sometida a recocido a 300ºC en atmósfera de aire.

Pensamos, entonces, que el aumento del índice de refracción al calentar las muestras se debe a un aumento de la compactación de éstas. Esta compactación de la muestra ha sido corroborada por SEM. Para el caso de la Fig. 110 el espesor calculado a partir de imágenes SEM en sección transversal antes de calentar fue de 232 nm (236 nm obtenidos por transmisión UV-vis), mientras que el espesor después de calentar a 300ºC fue de 186 nm (171 nm calculados con transmisión UV-vis). En el caso de la muestra de ZrO_2 de la Fig. 111, también comprobamos, tras realizar las simulaciones pertinentes de los espectros de transmisión con el programa UV-vis-gnuplot1, el cambio de espesor pasando de 159 nm de la muestra sin ser sometida a tratamiento a 143 nm después de calentarla.

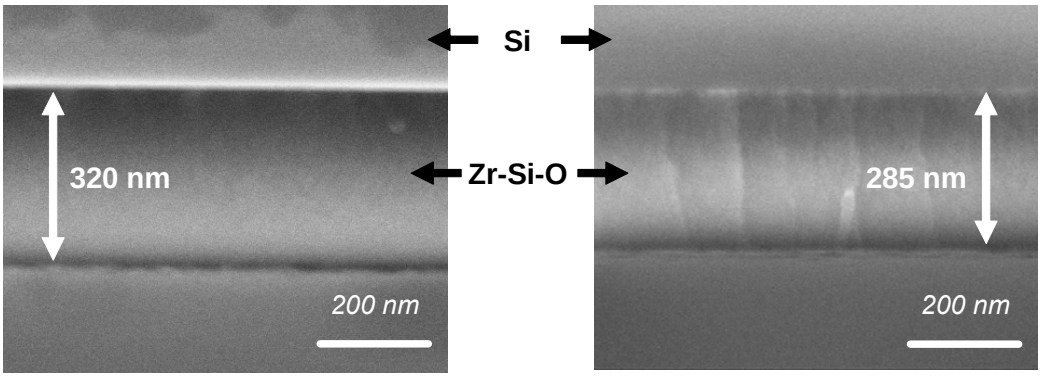


Fig. 112.- Imágenes SEM de una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x =0.19 y 320nm de espesor crecida a temperatura ambiente, antes de calentar (RT) y después de ser sometida a recocido en atmósfera de aire a 300ºC.

En la Fig. 113 se muestra el efecto del recocido sobre láminas crecidas a temperatura ambiente con iones 400 eV. Podemos ver que el índice de refracción tiende a ser mayor para láminas calentadas. Asociamos este aumento a una liberación de los grupos carboxílicos y/o grupos hidroxilo y a una mayor compactación de las muestras. En la muestra de SiO_2 se da simplemente la compactación y una posible liberación de grupos hidroxilo pues, como ya vimos en el capítulo anterior, este tipo de muestras no contiene grupos carboxílicos.

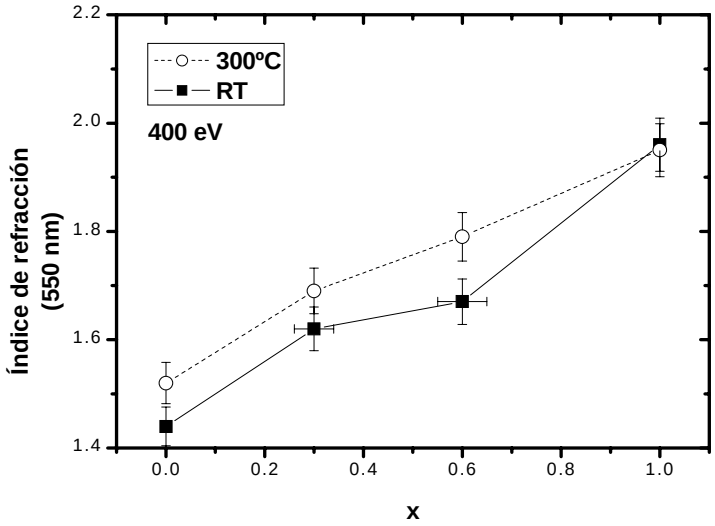


Fig. 113.- Representación del índice de refracción (λ=550nm) para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ crecidas a temperatura ambiente con iones de 400 eV antes (RT) y después de ser calentadas a 300ºC.

En la Fig. 114 se presenta el resultado de calentar a 300ºC muestras crecidas a temperatura ambiente con iones O_2^+ de 200 eV de energía. Se puede apreciar el crecimiento en el índice de refracción para las dos capas mostradas. Asignamos este incremento al incremento de compacidad de las capas al ser sometidas a recocido.

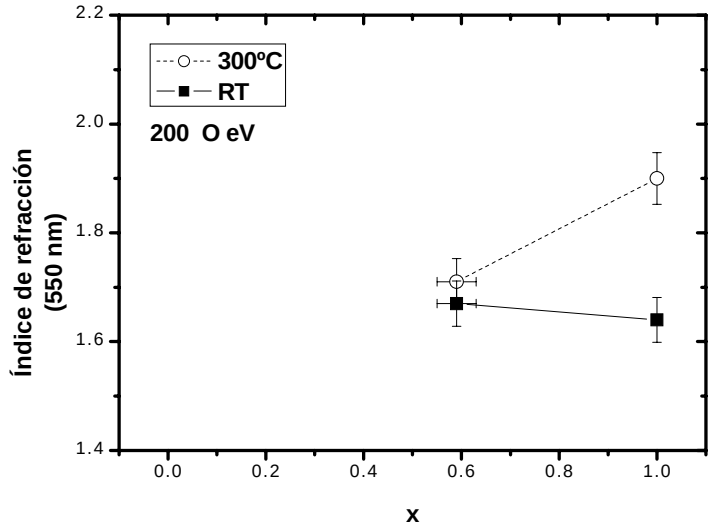


Fig. 114.- Representación del índice de refracción (λ=550nm) para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ crecidas a temperatura ambiente con iones O_2^+ de 200 eV antes (RT) y después de ser calentadas a 300ºC.

5.2.3. Efecto de la densidad

Es conocido que el índice de refracción de las capas delgadas está relacionado con su densidad (Álvarez-Herrero TSF (1999)). En la Fig. 115 se representa el índice de refracción (para longitud de onda de 550 nm) de láminas de $Zr_xS_{i1-x}O_2$ asistidas en su crecimiento son iones de 200 y 400 eV frente a la densidad calculada en el Capítulo 4. Podemos apreciar un descenso en el índice de refracción a medida que disminuye la densidad en las capas.

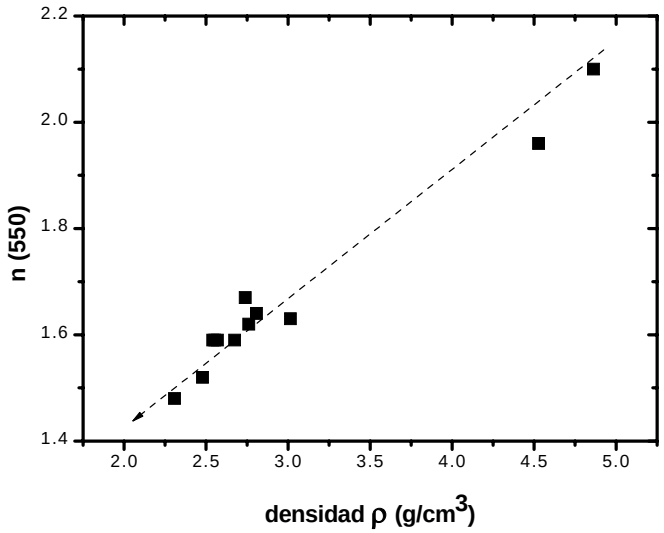


Fig. 115.- Representación del índice de refracción n(550) frente a la densidad de láminas de ZrxSi1-xO2 crecidas con iones de 400 eV.

La disminución de la densidad se puede deber tanto a la presencia de impurezas como al efecto de la energía de los iones de bombardeo sobre la densidad de las láminas. En este sentido conviene recordar que la densidad de láminas asistidas con iones de 200 eV de energía es sensiblemente menor que la de láminas con la misma estequiometría y crecidas con iones de 400 eV. Tendremos, por consiguiente, que el índice de refracción de láminas crecidas con iones de 200 eV es menor que aquél de láminas crecidas con iones de 400 eV.

5.2.4. Efecto del contenido de impurezas

Para estudiar la influencia de contenido de C y H sobre el índice de refracción, vamos a fijarnos en láminas con la misma estequiometría y distintas concentraciones de C y H. Estas distintas concentraciones se pueden deber al método de preparación o al recocido posterior al crecimiento de las láminas.

En la Fig. 116 (a) se muestra cómo varía el índice de refracción de láminas con la misma estequiometría y distinta concentración en %at de H. Podemos observar cómo para la capa de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.20 un aumento en la concentración de un 11 %at a un 15 %at supone una disminución del índice de refracción de un valor de 1.64 a uno de 1.59. Para la capa con x=0.30 a disminución resultó menos acusada y al aumentar la concentración de H de un 11 %at a un 16 %at el índice de refracción diminuye sólo de 1.63 a 1.62. La Fig. 116 (b) presenta la relación entre el índice de refracción y la concentración de C %at para las mismas láminas. Para las dos láminas el aumento de la cantidad de C implica una disminución en el índice de refracción. Además, podemos deducir que la contaminación de C no se encuentra en forma grafítica puesto que si así fuera, la presencia de C aumentaría el índice de refracción.

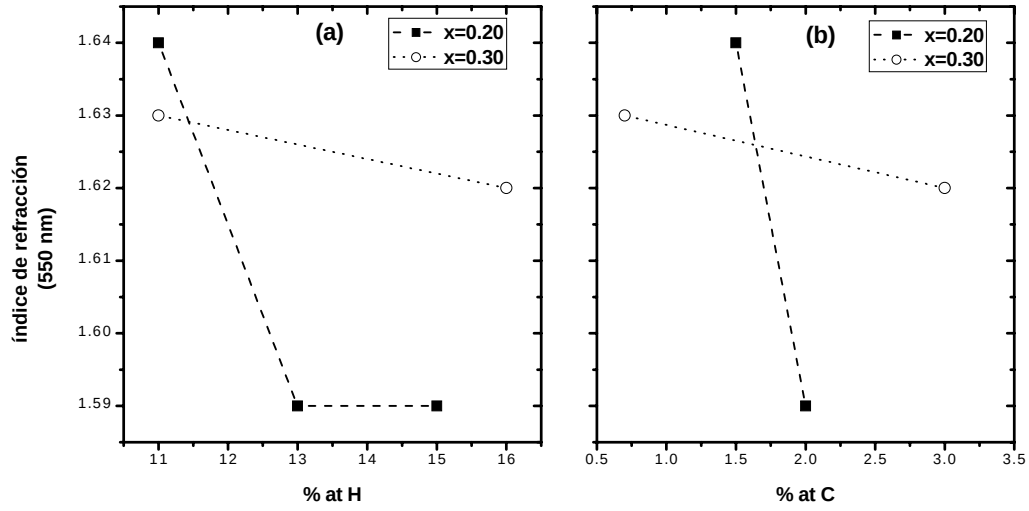


Fig. 116.- Representación del índice de refracción frente a la concentración %at de C y H para láminas con el mismo valor de x.

En la Fig. 117 (a) representamos el índice de refracción de láminas con distinto valor de x antes y después de ser calentadas a 300ºC. Como ya vimos en el apartado anterior, el índice de refracción de las capas tiende a crecer al ser estas calentadas. En la Fig. 117 (a) se muestra la concentración de C y H % at de las mismas capas mostradas en la Fig. (a). Podemos comprobar que dichas concentraciones tienden a disminuir cuando se somete a las capas al recocido. Pensamos, entonces, que ambas concentraciones siguen la misma tendencia y las asociaremos. Asociamos la disminución de la concentración %at de C y H a una disminución de los grupos carboxílicos y/o hidroxilo incorporados a las láminas. Esta disminución lleva aparejada una compactación de las láminas que se traduce en un mayor índice de refracción.

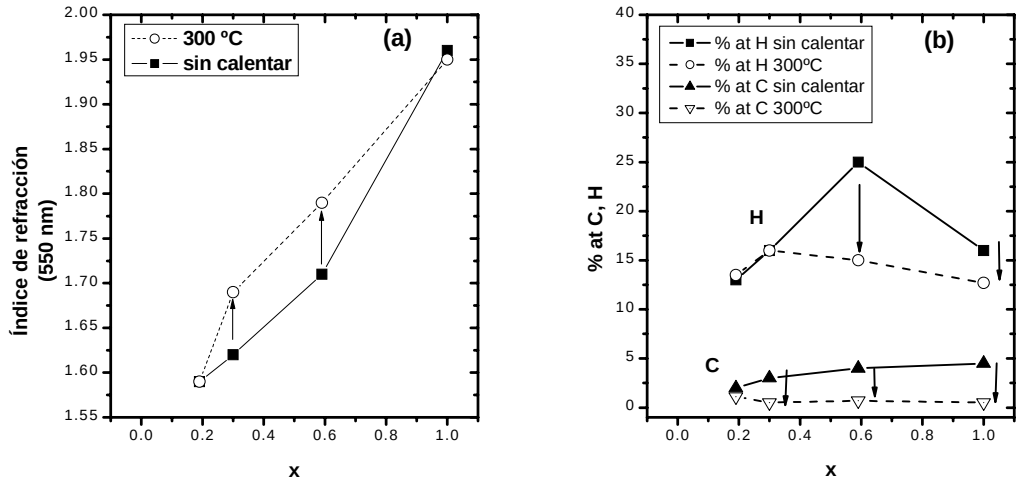


Fig. 117.- Representación de la variación del índice de refracción y de la concentración %at de C y H después de someter las láminas a un proceso de recocido durante 300 minutos.

5.2.5. Correlación del índice de refracción con las teorías de medio efectivo

Aproximación a las teorías de medio efectivo para el índice de refracción.

En este apartado se pretende correlacionar los valores de índice de refracción obtenidos para las muestras de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con las teorías de medio efectivo aplicadas para la determinación del índice de refracción en sistemas compuestos.

A priori, cabe esperar que el índice de refracción de láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ varíe entre aquél correspondiente al SiO_2 y el del ZrO_2. Éstos varían para el material monocristalino entre 1.45 y 1.55 para el SiO_2 (Joyce TSF (1967), Van de Ven SST (1981), Summers SST (1983)) y 2.20 para el ZrO_2 (Ghanashyam TSF (1992)). Existen numerosas expresiones sobre el índice de refracción de materiales compuestos. Algunas de estas teorías han sido discutidas por Aspnes (Aspnes AJP (1982), Aspnes TSF (1982)). Las consideradas principalmente son la expresión de Lorentz-Lorenz, la de Maxwell-Garnett y la aproximación de medio efectivo (EMA o expresión de Bruggeman).

La aproximación más sencilla que podemos pensar para calcular el índice de refracción n de una muestra con composición intermedia entre dos extremos A y B con índices de refracción conocidos n_A y n_B es calcular el valor medio de los índices de

refracción, pesado por la concentración f_A y f_B de cada uno de los elementos. Llamaremos a ésta la aproximación lineal.

$$n = f_A \cdot n_A + f_B \cdot n_B$$

Elaborando un poco más el modelo y teniendo en cuenta que el índice de refracción está relacionado con las propiedades microscópicas del material y más concretamente con la polarizabilidad α, deberemos estudiar la relación de éste con aquélla. El caso más simple consiste en considerar que dentro del material no existe apantallamiento y el campo eléctrico sobre cada unidad microscópica es igual al campo externo. En este caso se obtiene la aproximación de Drude.

$$n^2 - 1 = 4\pi \frac{\rho\alpha}{M}$$

donde ρ es la densidad (g/cm^3), M es el peso molecular (g/mol) y α es la polarizabilidad (cm^{-3}).

Para un medio compuesto por A y B obtendremos para el índice de refracción la ecuación

$$n^2 = f_A \cdot n_A^2 + f_B \cdot n_B^2$$

Si tenemos en cuenta el apantallamiento en el interior de la muestra tendremos la aproximación de Lorentz-Lorenz para el índice de refracción.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}\frac{\rho\alpha}{M}$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = f_A \cdot \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} + f_B \cdot \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2}$$

A partir de la aproximación de Lorentz-Lorenz se puede alcanzar también la aproximación de Bruggeman o aproximación de medio efectivo (EMA)

$$0 = f_A \cdot \frac{n_A^2 - n^2}{n_A^2 + 2n^2} + f_B \cdot \frac{n_B^2 - n^2}{n_B^2 + 2n^2}$$

Hemos desarrollado las aproximaciones descritas anteriormente asignando a n_A y n_B los valores de índice de refracción medidos para nuestras láminas de SiO_2 (1.44) y

ZrO_2 (2.02). Como fracciones volumétricas f_A y f_B hemos tomado el valor de x cuando nos referimos a ZrO_2 y (1-x) cuando nos referimos a SiO_2.

La Fig. 118 muestra las diferentes aproximaciones descritas y los resultados que hemos obtenido del análisis de nuestras láminas. Podemos observar que la aproximación de Drude predice siempre valores por encima de la aproximación lineal mientras que la aproximación de Lorentz-Lorenz predice valores más bajos que la aproximación lineal. Por último, la aproximación de Bruggeman es la más parecida a la aproximación lineal y ofrece valores casi iguales a los de ésta. No obstante, para diferenciar entre las distintas aproximaciones las medidas deben tener un error experimental menor al 2%. No es este nuestro caso y por lo tanto no podremos distinguir de manera experimental entre diferentes aproximaciones. Podemos observar cómo el comportamiento del índice de refracción frente a la concentración x en láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ se aleja de la linealidad y de las aproximaciones propuestas para el índice de refracción de láminas formadas por dos componentes A y B. Encontramos en nuestro caso que el índice de refracción obtenido se halla por encima de aquéllos propuestos por los diferentes autores para láminas con composición intermedia (Feldman JVSTA (1986)) mientras que los resultados obtenidos por otros autores para el comportamiento del índice de refracción de las mezclas frente a la concentración x resultó ser lineal (Gryaznov IM (2001), Luna-Moreno OM (2002), Kim JVSTA (2002), Hua JSGST (2005), Hua JNCS (2005), Lai TSF (2006)).

Las teorías anteriormente descritas no se refieren exactamente al índice de refracción de un nuevo material compuesto. En nuestro caso, sintetizamos un nuevo material sin segregación de fases, por lo que ésta podría ser la causa del no ajuste a las teorías de medio efectivo.

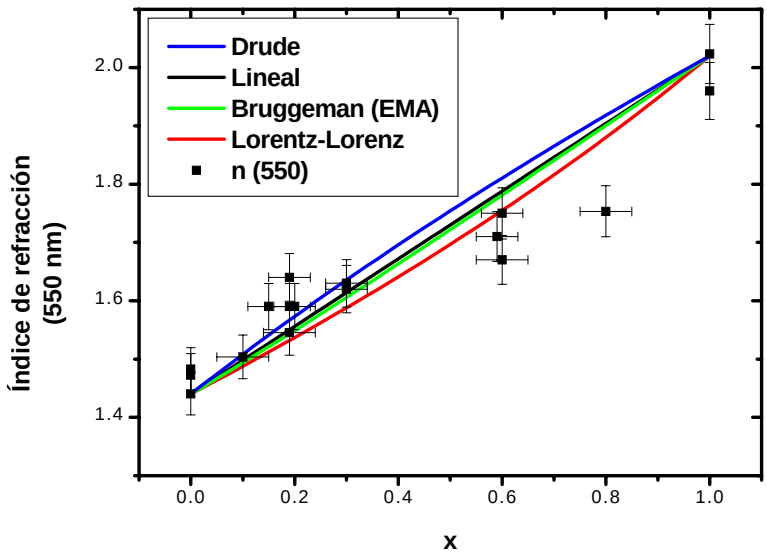


Fig. 118.- Representación del índice de refracción (λ=550nm) y de distintas aproximaciones de compuestos mixtos frente a la concentración x en láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

La suave variación de la constante dieléctrica óptica, o del índice de refracción, con respecto al contenido de Zr en las láminas queda justificada por la suave variación de la polarizabilidad entre las unidades de ZrO_4 (para bajo contenido en Zr) y ZrO_8 (para alto contenido de Zr) presentes en la estructura de silicatos de zirconio amorfos (Rignanese PRL 89 (2002)). En la práctica, esto representa un cambio de un carácter más covalente a un carácter más iónico del enlace a medida que aumenta x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$. Nótese que el índice de refracción está ligado a la polarizabilidad a través de la relación de Lorentz-Lorenz (Rignanese PRL 89 (2002)). Esto justifica la variación del índice de refracción con la estequiometría de las películas y da soporte al aumento observado en el parámetro Auger modificado a medida que aumenta al aumentar la concentración de Zr en las láminas.

5.2.6. Polarizabilidad electrónica: correlación con parámetros Auger

En este apartado, trataremos de establecer una relación entre la evolución la polarizabilidad electrónica (α_e) y el parámetro Auger del Zr (α'_{Zr}) y de Si (α'_{Si}) en función de la composición de las láminas. La polarizabilidad es la magnitud que relaciona el momento dipolar inducido con el campo eléctrico local. El parámetro Auger es un parámetro ampliamente utilizado para la caracterización mediante XPS del estado químico y electrónico de un elemento en un compuesto dado. Este parámetro suele usarse para diferenciar compuestos donde un elemento está integrado en un entorno local con diferente polarizabilidad (Nalwa. Handbook of Surfaces and Interfaces Materials (2001)). El mismo está relacionado con la energía de relajación del fotohueco después de la emisión del fotoelectrón y depende de las propiedades electrónicas del entorno del átomo que sufre la fotoemisión.

Utilizaremos la relación entre esta magnitud microscópica y una magnitud macroscópica: el índice de refracción. Podemos unir estas dos magnitudes mediante la relación de Clausius-Mossotti (Jackson "Classical electrodynamics" (1999)). Dicha relación establece que la polarizabilidad electrónica del sistema es directamente proporcional a la función $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)$, siendo ε la constante dieléctrica del sistema. Esta última expresión se puede reformular como $(n^2-1)/(n^2+2)$, siendo n el índice de refracción del sistema cuando el coeficiente de absorción α es muy pequeño o nulo, es decir cuando la absorción es muy débil. En nuestro caso hemos tomado el valor de $n=n_0$ de la expresión de Cauchy $n=n_0+A/\lambda^2$, para el que la absorción es nula. De esta manera tendremos una primera aproximación a la polarizabilidad

$$\alpha_e = K \cdot \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}$$

Publicaciones anteriores han demostrado que se puede establecer una correlación entre las variaciones del parámetro Auger del Ti y las propiedades ópticas (ligadas a la polarizabilidad) de las películas delgadas en el caso de $Al_xTi_yO_z$ (Richthofen TSF (1997), Yubero JVSTA (1998)) y en el caso de $Si_xTi_{1-x}O_2$ (Gracia SIA (2006)). Esperamos un comportamiento similar al sustituir el Ti por Zr. Ya mostramos en la Fig. 73 y Fig. 74 cómo el parámetro Auger del Zr y del Si aumentan al aumentar la concentración de Zr en las láminas. La Fig. 108 también muestra un crecimiento del índice de refracción a medida que aumenta la concentración de Zr. Existe por lo tanto, al menos de manera aparente, una correlación entre el índice de refracción y el parámetro Auger.

En la Fig. 119 y Fig. 120 se muestra la representación del cociente $(n^2-1)/(n^2+2)$ (que supone una primera aproximación a la polarizabilidad) y del parámetro Auger α' del Zr y el Si frente al valor de x en láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ crecidas con iones de 400 eV de energía. Nótese que no se puede representar directamente la aproximación a la polarizabilidad frente al parámetro Auger α' ya que habrá variaciones para las distintas concentraciones de Zr. En todos los casos se observa que tanto el cociente $(n^2-1)/(n^2+2)$ como el parámetro α' tienen un comportamiento similar y aumentan al aumentar a concentración de Zr. El comportamiento de α'_{Si} se ajusta mejor que α'_{Zr} al comportamiento de $(n^2-1)/(n^2+2)$, sobre todo para valores de $x<0.70$.

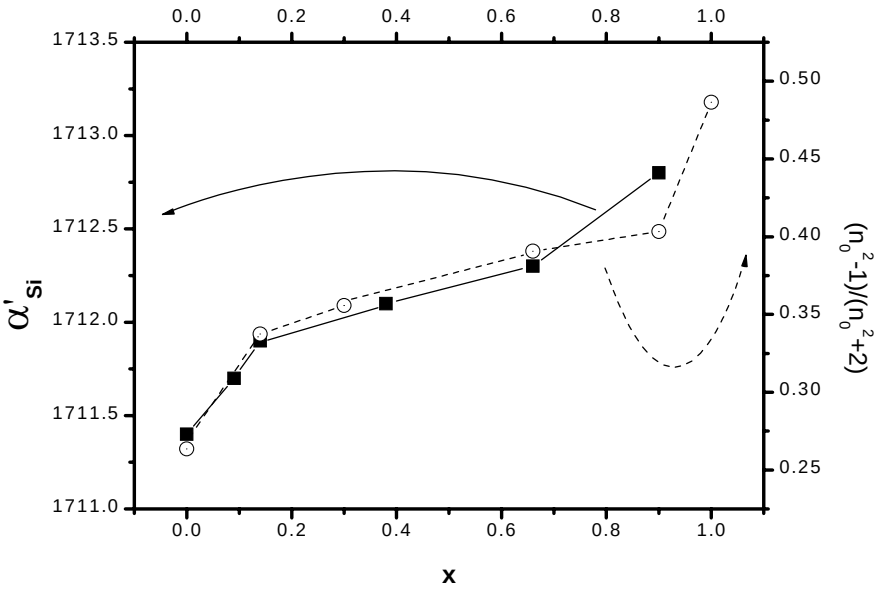


Fig. 119.- Representación de $(n^2-1)/(n^2+2)$ y el parámetro Auger α'_{Si} para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ crecidas con iones de 400 eV de energía.

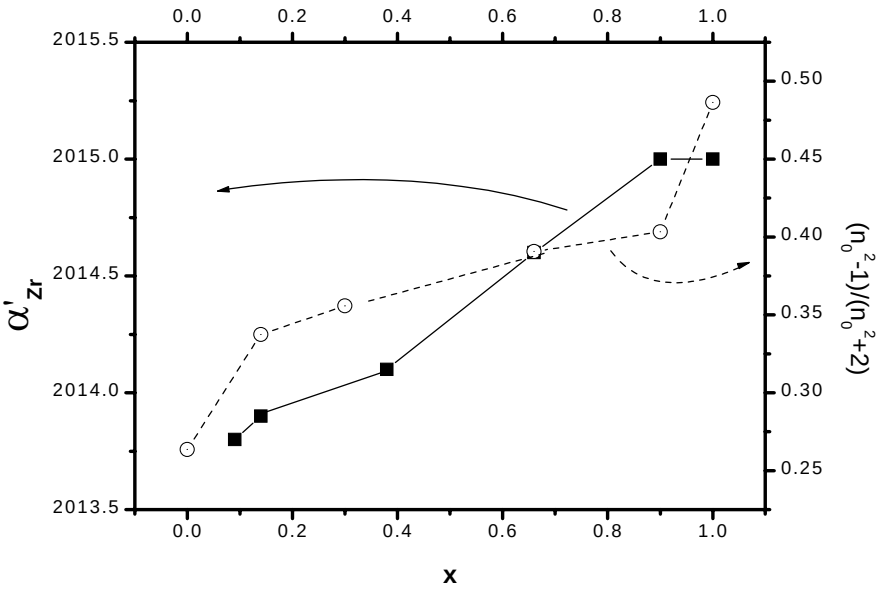


Fig. 120.- Representación de $(n^2-1)/(n^2+2)$ y el parámetro Auger α'_{Zr} para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ crecidas con iones de 400 eV de energía.

En la aproximación de Lorentz-Lorenz que relaciona la polarizabilidad con el índice de refracción, se incluye una corrección con la densidad a la hora de calcular la polarizabilidad, por lo que la ecuación para esta segunda aproximación queda

$$\alpha = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{M}{\rho}$$

Sin embargo, la simplificación básica de la aproximación de Lorentz-Lorenz, esto es tratar los átomos como dipolos puntuales ideales que no se solapan, no es válida para compuestos con un alto grado de enlace covalente. De este modo, se hace necesaria la introducción de un parámetro que tiene en cuenta el solapamiento entre las distribuciones electrónicas de los diferentes átomos (Mott. Electronic processes in ionic crystals (1964)). La ecuación que relaciona el índice de refracción y la polarizabilidad queda de este modo

$$\alpha = \frac{P_{mol}}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{4\pi + b\left(n^2 - 1\right)}$$

donde P_{mol} es el peso molecular, ρ es la densidad y b es un factor que da cuenta del solapamiento entre las distribuciones electrónicas de los átomos. Los estudios estadísticos de Arndt (Arndt PCM 15 (1988)) proponen un valor de b=1.3 para el caso del SiO_2 y disitintas mezclas de este material con otros óxidos, por lo que la ecuación quedaría

$$\alpha = \frac{P_{mol}}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{4\pi + 1.3\left(n^2 - 1\right)}$$

En nuestro estudio hemos tomado el valor de b=1.3 para el cálculo de la polarizabilidad y hemos obtenido los valores que se muestran en la Fig. 121 y Fig. 122. En éstas se representa la polarizabilidad α_e y el parámetro Auger α' del Zr y el Si frente al valor de x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$. Podemos observar que los valores de polarizabilidad calculados aumentan con la concentración de Zr y varían desde 2.9 $Å^3$ para el SiO_2 hasta 6.7 $Å^3$ para el ZrO_2. Los valores obtenidos se aproxima para el SiO_2 a los obtenidos por distintos autores siguiendo la aproximación de Mott (Arndt PCM 15 (1988)), o bien con la aproximación de Lorente-Lorenz (Lasaga AM (1982), Nogami JNCS (1985)). Los resultados obtenidos muestran que la mayor similitud de comportamientos se da entre el parámetro Auger del Si y la polarizabilidad calculada según la aproximación de Mott.

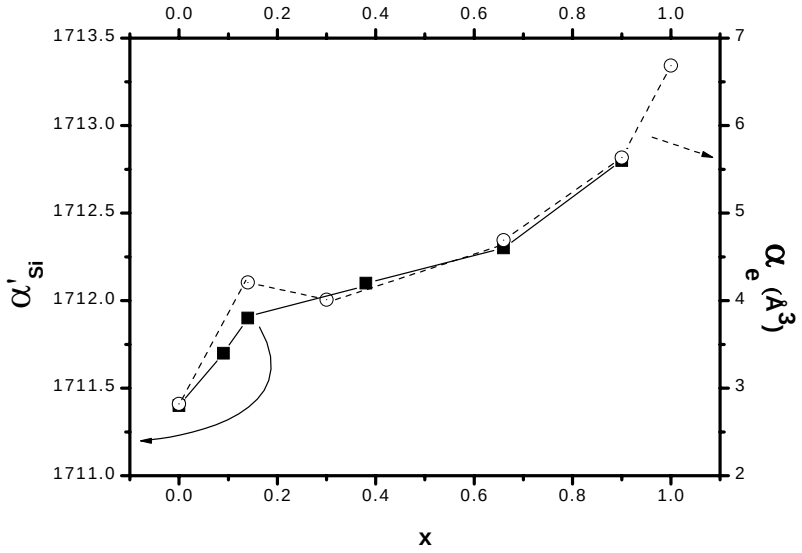


Fig. 121.- Polarizabilidad electrónica α_e y el parámetro Auger α'_{Si} para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

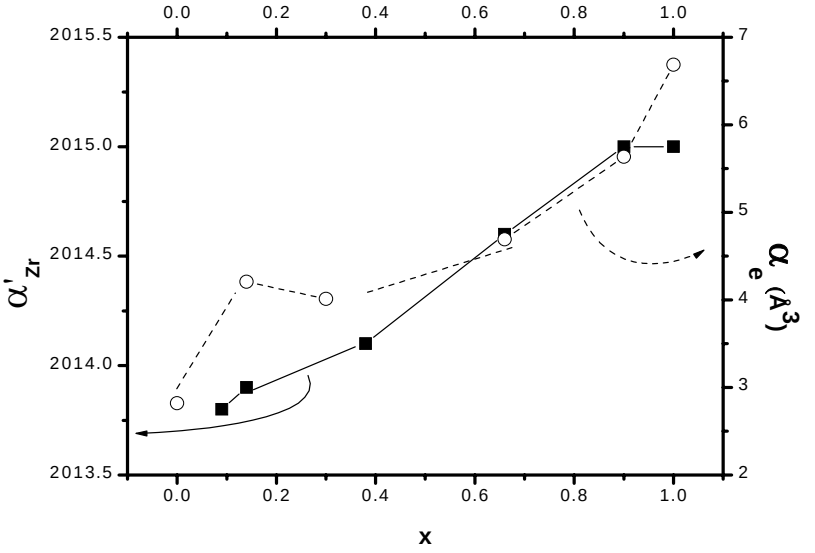


Fig. 122.- Polarizabilidad electrónica α_e y el parámetro Auger α'_{Zr} para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

El comportamiento creciente tanto de la polarizabilidad (dada por la expresión de Clausius-Mossotti) y del parámetro Auger frente a la concentración de Zr en las capas, nos hace pensar que ambas variaciones se deben a un fenómeno físico similar. Es conocido que en los materiales dieléctricos, la polarizabilidad está relacionada con la facilidad con la que la nube electrónica se puede desplazar par crear un dipolo, mientras que las variaciones en el parámetro Auger α' con respecto a un compuesto de referencia son una medida de las diferentes energías de relajación extratómica de los fotohuecos una vez que el evento de fotoemisión ha tenido lugar (Nalwa. Handbook of Surfaces and Interfaces Materials (2001)). En los materiales dieléctricos, el principal mecanismo para el apantallamiento de los fotohuecos (proporcional a la energía de relajación extratómica) es la formación de dipolos locales (ligado a la polarizabilidad) en el medio que lo rodea (Morales JPC (2005)). Por lo tanto, la energía de relajación extratómica y la polarizabilidad del material estarán íntimamente relacionadas y parece lógico pensar que la energía extratómica tenga mayor influencia en la polarizabilidad mientras menos electrones (menor número atómico) tenga el átomo cuyo parámetro Auger estamos evaluando. Atribuimos a este hecho la mayor similitud de la polarizabilidad con el parámetro Auger del Si y no tanto con el del Zr.

5.3. Banda de energía prohibida

Tanto el SiO_2 como el ZrO_2 son dos buenos aislantes eléctricos con un alto valor para la banda de energía prohibida. Es de esperar que el valor de la banda de energía prohibida E_g varíe entre 8.9-9.3 eV para el SiO_2 (Weinberg PRB (1979), Laughlin. PRB (1980), Lucovsky ASS (2003)) y 5.0 ó 5.6 eV para el ZrO_2 (Lucovsky ASS (2003), Zhao JPCM (2003)). Tanto por espectroscopia de transmisión UV-vis como por REELS podemos calcular el valor E_g de las láminas sintetizadas. Una primera idea de este valor la podemos tomar observando la longitud de onda para la zona de los bordes de absorción de las curvas de espectroscopia de transmisión o bien observando la diferencia en eV entre el pico elástico y el comienzo de la zona de pérdida de energía de electrones en los espectros REELS.

La Fig. 123 muestra los espectros experimentales (a) de transmisión UV-vis y (b) de REELS para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con distintas estequiometrías crecidas con iones de 400 eV. En la zona de absorción de los espectros de transmisión se aprecia un desplazamiento hacia el rojo (mayores longitudes de onda) a medida que aumenta la concentración x de Zr en las muestras. Esto es indicativo de un menor valor de E_g a medida que aumenta dicha concentración. En los espectros de REELS podemos estimar

a medida que crece la concentración de Zr una disminución en la diferencia entre el pico elástico y la zona en la que comienza la pérdida de energía

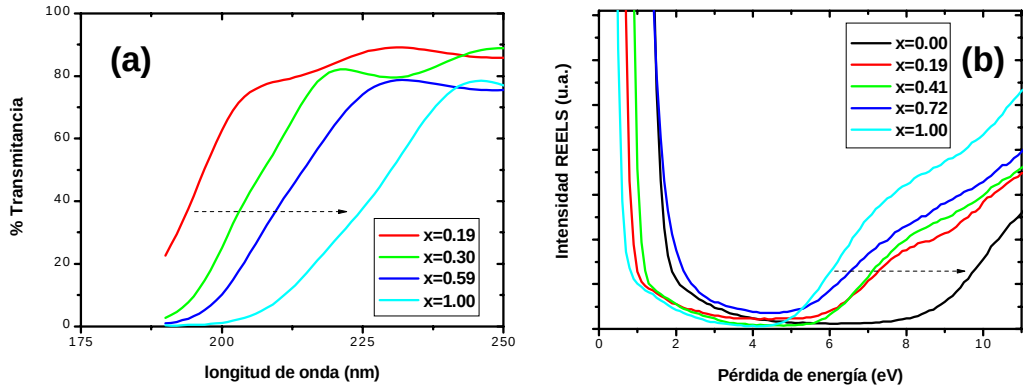


Fig. 123.- (a) Espectros de transmisión en la región del borde de absorción y (b) de REELS en la zona inicial de pérdida de energía para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas con iones de 400 eV en su crecimiento.

Para calcular el valor de E_g utilizaremos el coeficiente de absorción α. Mediante espectroscopia de transmisión de UV-vis no podemos obtener el coeficiente de absorción del SiO_2 puro o de láminas con valor de x muy pequeño, puesto que el espectro que obtenemos o bien es igual al del sustrato utilizado (sílice fundido) o bien no muestra oscilaciones lo suficientemente amplias para el análisis por el método de Swanepoel. Por el estudio de los espectros de REELS, sí podemos calcular el coeficiente de absorción en el rango completo de concentraciones.

Podemos calcular la banda de energía prohibida representando el producto $(\alpha h\upsilon)^2$ frente a hυ (Tauc PSS (1966), Qasrawi CRT (2005)). Para valores altos de hυ obtenemos una línea recta y extrapolando ésta a cero obtenemos el valor del borde de absorción. Llamaremos a éste el método gráfico y en la Fig. 124 se muestra un ejemplo de dicho método para dos láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ sintetizadas con iones de 400 eV. El coeficiente de absorción lo podemos calcular a partir de los espectros de transmisión UV-vis, usando el método de Swanepoel, o bien a partir de los espectros de REELS. Para obtener el coeficiente de absorción a partir de los espectros de REELS procederemos de igual manera que cuando queremos obtener el índice de refracción. En primer lugar, sustraemos el fondo del espectro y posteriormente podremos obtener el coeficiente de extinción k a partir de la función de pérdida de energía (Energy Loss Function, ELF). Los valores obtenidos para este coeficiente, calculados con la aplicación informática OPTEELS se discutirán en el apartado siguiente.

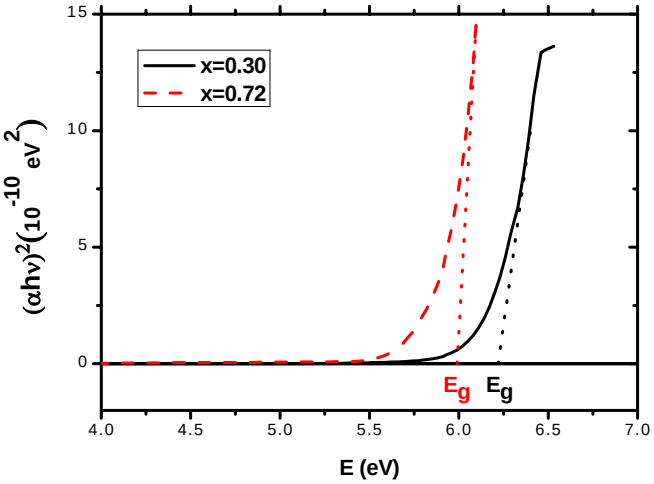


Fig. 124.- Representación del método gráfico del cálculo de la energía de la banda prohibida de dos láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

En ocasiones, es difícil elegir la zona de altos valores de energía en la que la expresión $(\alpha h\upsilon)^2$ adquiere un comportamiento asintótico. Por eso se define un modo alternativo y menos subjetivo con el que definir el valor de la banda de energía prohibida. Con este método el valor de la banda de energía prohibida será aquél para el que el coeficiente de absorción toma el valor de 10^4 cm^{-1}, Fig. 125. Llamaremos a éste el método 1E4. La Fig. 126 muestra los valores de E_g obtenidos a partir de la espectroscopia UV-vis y REELS con el método gráfico y el método 1E4. Se observa que ambos métodos proporcionan cualitativamente los mismos resultados, disminución de E_g a medida que aumenta el contenido en Zr, aunque el método gráfico da valores ligeramente superiores para mayores concentraciones de Zr en las capas.

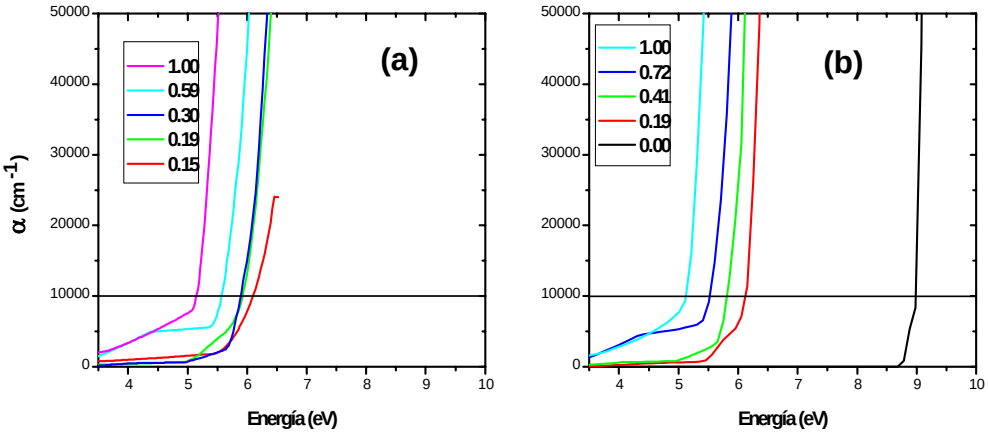


Fig. 125.- Representación del coeficiente de absorción α frente a la energía de la radiación incidente, obtenido utilizando (a) espectroscopia de transmisión y (b) espectroscopia REELS.

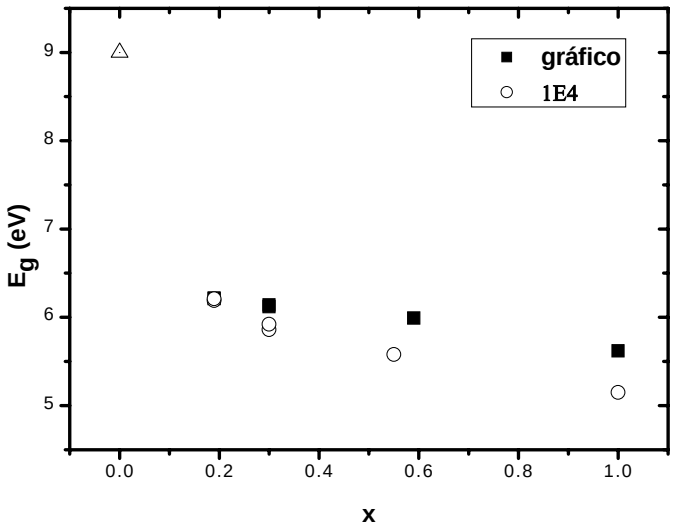


Fig. 126.- Representación de la banda de energía prohibida para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$, asistidas en su crecimiento con iones de 400 eV, usando el método gráfico y el método 1E4.

Los valores de E_g en función de la concentración de Zr en las láminas, obtenidos por el método 1E4 para REELS y transmisión se muestran en la Fig. 127. Los valores que hemos calculado se encuentran entre 9.0 eV para el caso del SiO_2 y 5.1 eV para el ZrO_2. Es destacable el brusco descenso que sufre la banda de energía prohibida cuando en la mezcla $Zr_xSi_{1-x}O_2$ se introduce una pequeña cantidad de Zr. En nuestro caso, pasamos de 9.0 eV para una lámina de SiO_2 a 6.1 eV para una lámina con x=0.15. No obstante, en capas con baja concentración de Zr el valor de la energía de banda prohibida no desciende hasta aquél propio del ZrO_2. Esto nos vuelve a sugerir que no se produce segregación de fases en el compuesto, porque si ésta se diera la energía de la banda prohibida habría descendido hasta el valor propio de aquel compuesto con menor valor de energía de banda prohibida.

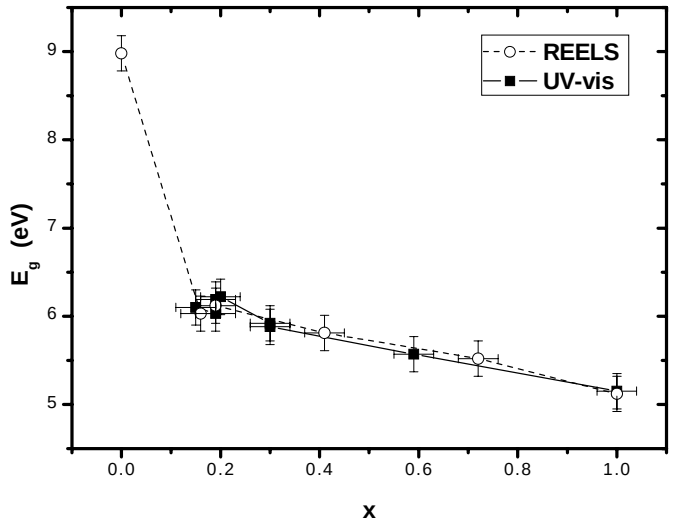


Fig. 127.- Representación de la banda de energía prohibida (método 1E4), obtenido por UV-Vis y REELS, para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$, asistidas en su crecimiento con iones de 400 eV.

La aparición de estados intermedios en la banda de energía prohibida del SiO_2 está relacionada con la aparición de enlaces Si-O- Zr. Es la aparición de estos estados intermedios la que justifica el brusco descenso que vemos en la banda de energía prohibida del sistema sin llegar al valor propio del ZrO_2. La aparición de estos estados se manifiesta en los espectros REELS obtenidos. La Fig. 128 muestra los espectros REELS de diferentes muestras de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ crecidas con iones de 400 V de energía. En ella podemos apreciar cómo a medida que incorporamos Zr en las láminas, aparece un hombro que se debe a la pérdida de energía de los electrones incidentes que transmiten su energía a electrones de la muestra que se excitan y ocupan los nuevos niveles de energía creados por el enlace Si-O- Zr. En caso de que hubiésemos tenido segregación de fases, el valor de la banda prohibida habría caído bruscamente hasta aquél propio del ZrO_2 y los espectros de composiciones intermedias habrían sido combinación lineal de los espectros REELS de SiO_2 y ZrO_2.

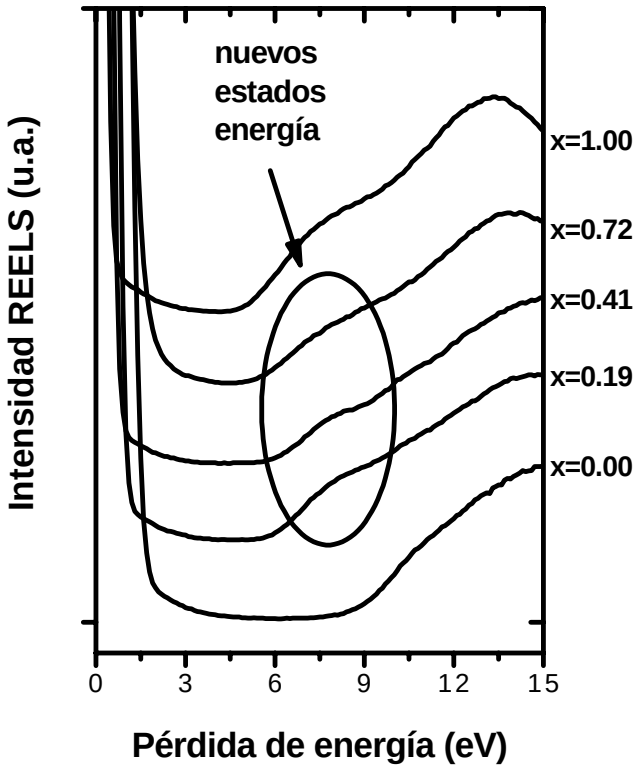


Fig. 128.- Representación de los espectros REELS para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas con iones de 400 eV en su crecimiento.

En la Fig. 129 se muestra cómo varía el valor E_g con la energía de los iones que asisten el crecimiento y con el proceso de recocido. Podemos observar que las capas asistidas en su crecimiento utilizando iones de 200 eV tienen un valor de E_g mayor que el de aquéllas cuyo crecimiento fue asistido con iones de 400 eV. Al someter las capas a un recocido a 300 ºC el valor de la banda de energía prohibida disminuye, Fig. 129. Esta

disminución se hace más pronunciada a medida que aumenta la concentración de Zr en las láminas.

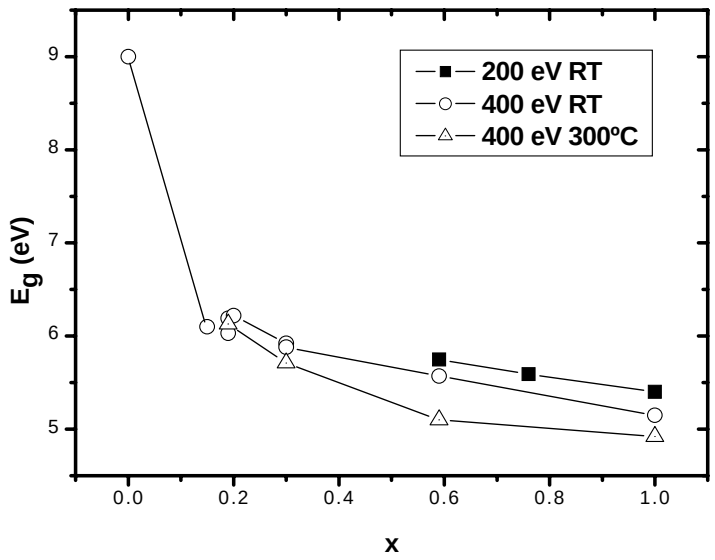


Fig. 129.- Representación de la energía de la banda prohibida para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ cuyo crecimiento se asistió con iones de 200 y 400 eV a temperatura ambiente (RT) y después de someter las láminas de 400 eV a un proceso de recocido a 300ºC en atmósfera de aire

Efecto del contenido de las impurezas en la energía de la banda prohibida.

Podemos estudiar el efecto de la concentración de H y C a partir de las variaciones del valor de E_g cuando empleamos diferentes energías para asistir el crecimiento de las capas y cuando las sometemos a un recocido a 300 ºC durante 300 minutos. En el caso en que utilizamos iones de 200 eV, el momento cinético no parece lo suficientemente alto como para prevenir la formación de grupos carboxílicos en las películas, como se ha visto en el Capítulo 4. Igualmente, para láminas sintetizadas a 400 eV, la presencia de impurezas de C, H y O en forma de grupos carboxílicos sigue siendo significativa y disminuye al someter las capas a un recocido a 300 ºC. La presencia de de impurezas de C, H y O en forma de grupos carboxílicos da lugar a valores de E_g mayores, tanto para láminas depositadas a 200 eV, al compararlas con aquéllas en las que se utilizaron iones de 400 eV, como para láminas antes de calentarlas a 300ºC, al compararlas con aquéllas que fueron calentadas. Podríamos decir, entonces, que la presencia de grupos carboxílicos y/o grupos hidroxilo aumenta el valor de la banda de energía prohibida.

5.4. Índice de refracción y coeficiente de absorción en el rango 5-90 eV (REELS)

Hasta el momento, hemos calculado el índice de refracción en el rango de bajas energías, concretamente entre 1 y 5 eV. Calcularemos seguidamente el índice de refracción de 5 a 90 eV para la serie de muestras más compactas haciendo uso de la técnica de espectroscopia REELS. A partir de un espectro REELS, Fig. 130, se pueden obtener el índice de refracción y el coeficiente de extinción calculando como paso intermedio la función de pérdida de energía (Energy Loss Function, ELF), Fig. 131. Para ello es necesario introducir en el cálculo unos valores n_{ref} y k_{ref}. En nuestro caso introduciremos valores de n y k obtenidos por espectroscopia de transmisión UV-vis. Uniendo los datos de transmisión y de REELS obtendremos tanto el índice de refracción como el coeficiente de extinción desde 1 eV hasta 90 eV. Todos estos cálculos los hemos realizado utilizando la aplicación informática OPTEELS, diseñada por Dr. Wencel de la Cruz y Dr. Francisco Yubero (F. Yubero et al. "Optical Properties from Transmission Electron Energy Loss Spectroscopy (OPTEELS)")

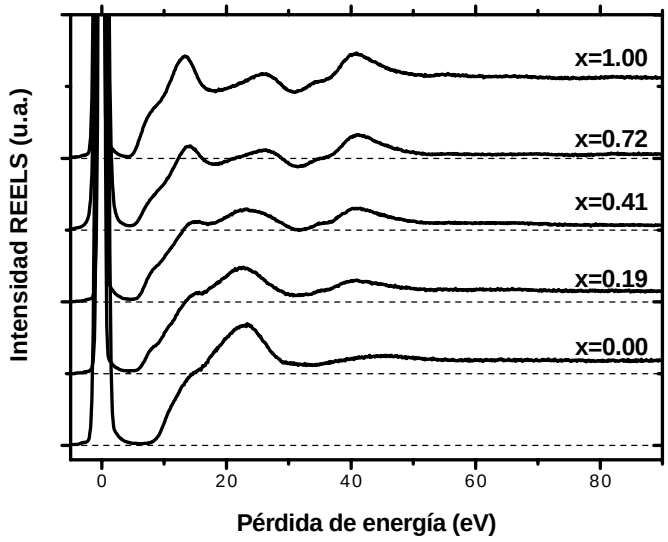


Fig. 130.- Representación de los espectros REELS para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas con iones de 400 eV en su crecimiento.

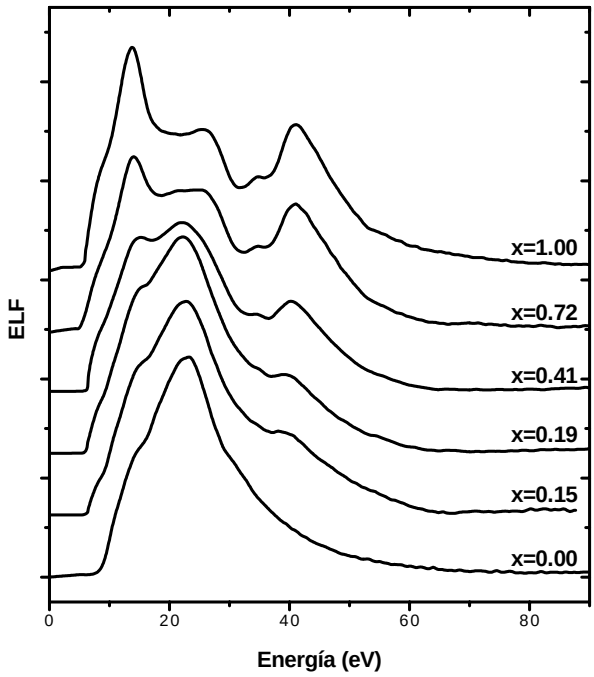


Fig. 131.- Representación de la función de pérdida de energía (ELF) múltiple para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas con iones de 400 eV en su crecimiento.

Criterio para normalización de los espectros

Para obtener información óptica a partir de los espectros REELS se debe tomar primeramente un criterio para la elección de la energía a la que se evalúa la constante de normalización.

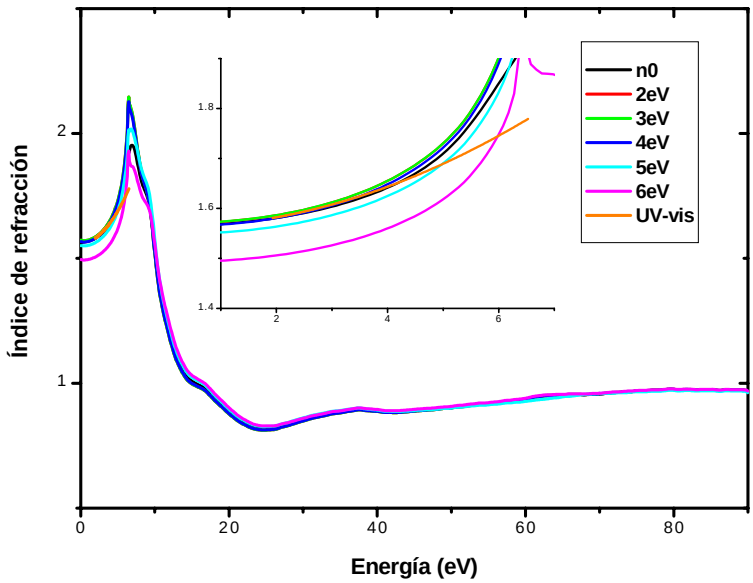


Fig. 132.- Representación del índice de refracción obtenido por REELS, en función de la energía (eV), normalizando con el espectro obtenido por transmisión UV-vis en distintos valores de energía, para una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.10

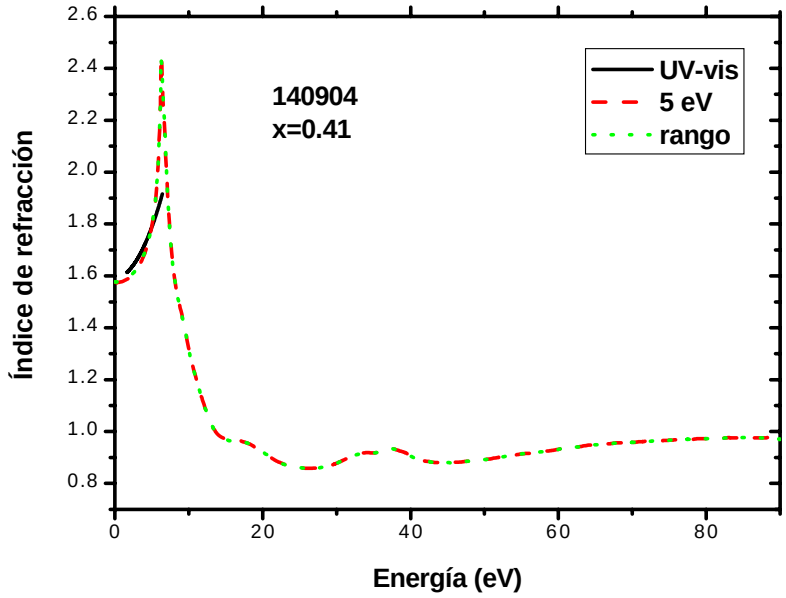


Fig. 133.- Representación del índice de refracción obtenido por REELS, en función de la energía (eV), normalizando con el espectro obtenido por transmisión UV-vis en 5 eV o en el rango 1-6 eV, para una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.41

Si unimos en el punto correspondiente a 5 eV la información obtenida por el análisis de los espectros REELS con la obtenida por el análisis de los espectros de transmisión en UV-vis, tendremos la representación tanto del índice de refracción como del coeficiente de extinción en un amplio rango de energía que varía desde 1 a 5 eV (datos obtenidos del análisis de los espectros de transmisión UV-vis) y de 5 a 90 eV (datos obtenidos del análisis de los espectros de REELS).

5.4.1. Índice de refracción

La Fig. 134 corresponde al índice de refracción en función de la energía en eV para distintas concentraciones de Zr en láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$. Se puede observar en esta figura un desplazamiento del pico que corresponde al máximo del índice de refracción hacia valores mayores de energía a medida que disminuye la concentración de Zr. Este desplazamiento se produce desde 5.8 eV para la muestra de ZrO_2 hasta 9.5 eV para la muestra de SiO_2. En la representación del índice de refracción de las concentraciones intermedias se observa la evolución entre los dos casos extremos de SiO_2 y ZrO_2. A medida que aumenta la energía, el índice de refracción de todas las láminas se acerca al valor 1.00. Esto es lógico puesto que éste es el valor del índice de refracción de cualquier material para los rayos X.

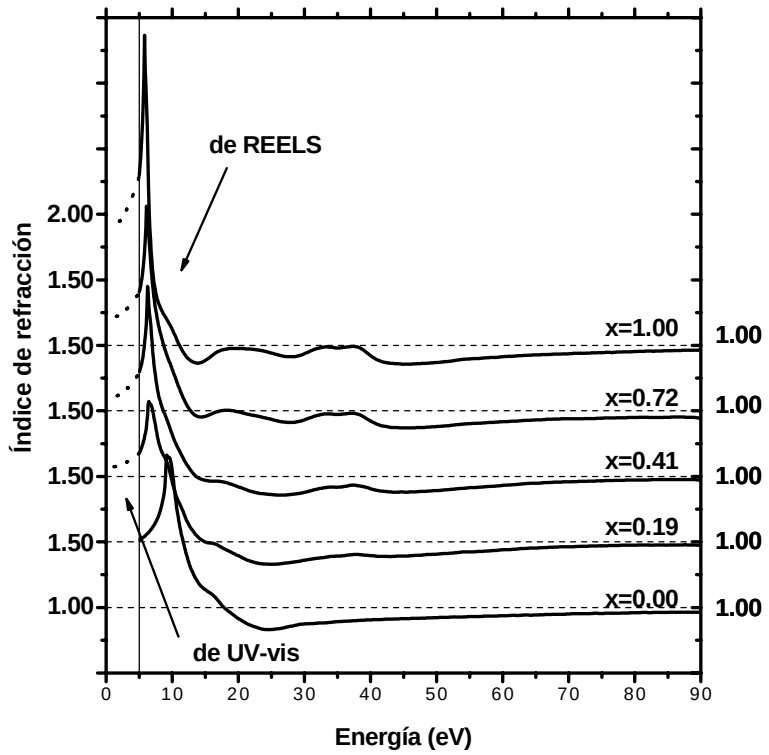


Fig. 134.- Representación del índice de refracción en función de la energía (eV) obtenido por REELS (E>5eV) y transmisión UV-vis (E<5eV), para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas con iones de 400 eV en su crecimiento.

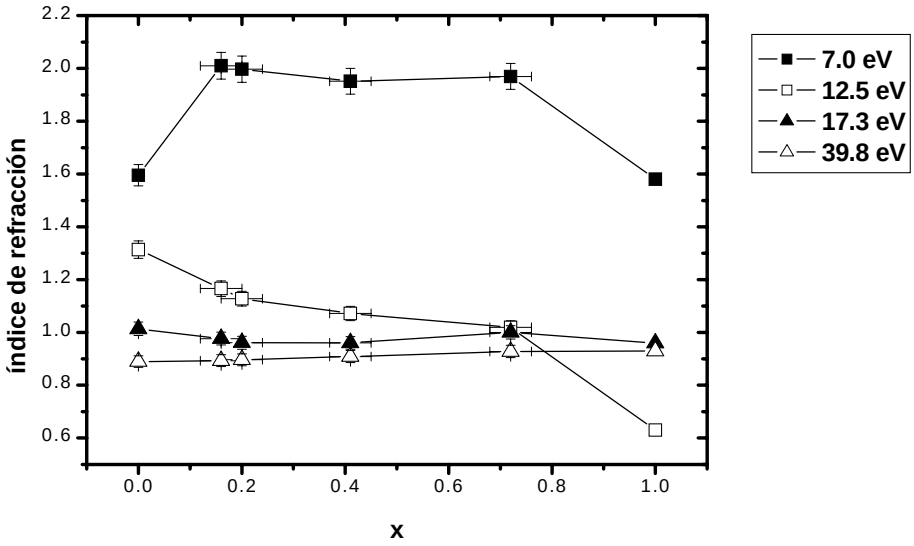


Fig. 135.- Representación del índice de refracción en función de la concentración x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$ para distintos valores de energía.

5.4.2. Coeficiente de extinción

Para obtener el coeficiente de extinción k de las distintas láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ a partir de los espectros de REELS, procederemos de igual manera que cuando queremos

obtener el índice de refracción. En primer lugar, sustraemos el fondo del espectro y posteriormente podremos obtener el coeficiente de extinción k a partir de la función de pérdida de energía (Energy Loss Function, ELF). Los valores obtenidos para este coeficiente en función de la energía, calculados con la aplicación informática OPTEELS, se muestran en la Fig. 136. A la hora de normalizar los espectros del coeficiente de extinción k, hemos seguido el mismo criterio que utilizamos para la normalización del índice de refracción n. Esto quiere decir que hemos normalizado para una energía de 5 eV con el espectro que obtuvimos del análisis de la transmisión UV-vis. En el caso del SiO_2 no tenemos información de los experimentos de transmisión de UV-vis, por lo que tomamos para la normalización el valor de k=0.0 para una energía de 2.25 eV (λ=550 nm).

En la Fig. 136 podemos observar la evolución del coeficiente de extinción en el rango de energías de 1 a 90 eV a medida que va creciendo la concentración de Zr en las láminas. Podemos observar cómo el máximo del coeficiente de extinción se va desplazando a valores menores de energía a medida que el valor de x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$ va creciendo. En nuestro caso, pasamos de 11.2 eV para la lámina de SiO_2 a 6.4 eV para la lámina de ZrO_2. De nuevo, las capas con composición intermedia muestran un coeficiente de extinción que no es más que una combinación de los casos extremos de SiO_2 y ZrO_2.

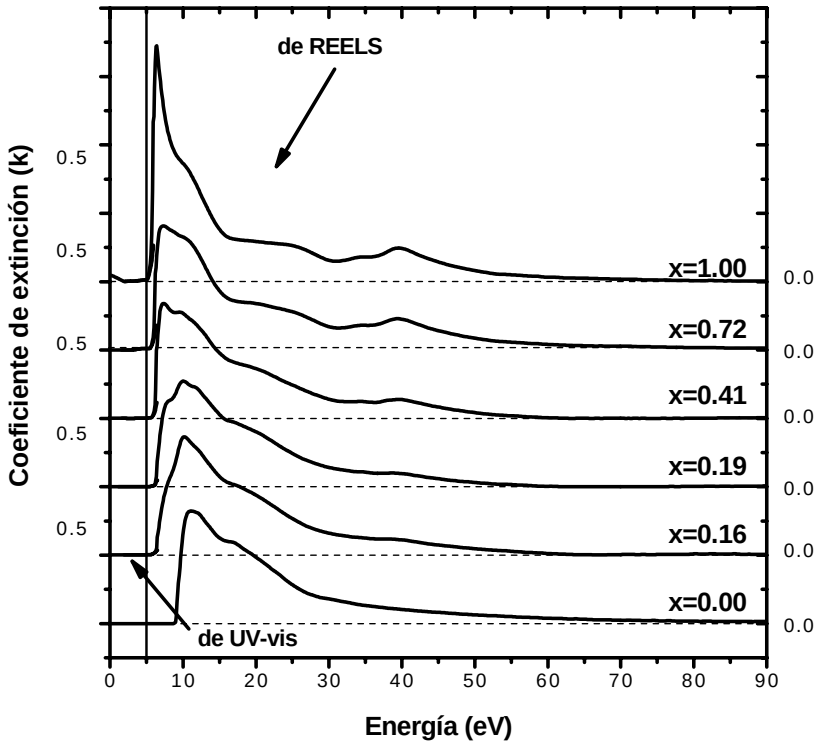


Fig. 136.- Representación del coeficiente de extinción en función de la energía (eV) obtenido por REELS (E>5eV) y transmisión UV-vis (E<5eV), para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas con iones de 400 eV en su crecimiento.

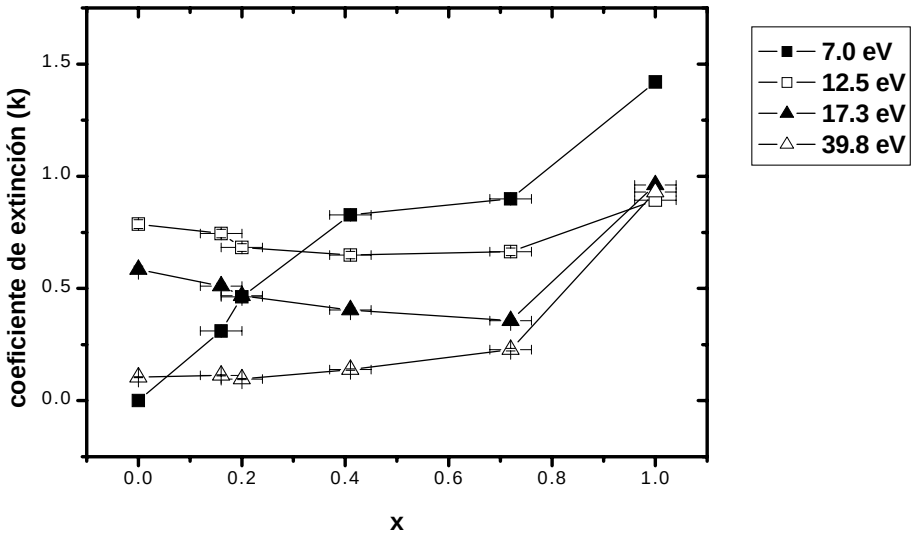


Fig. 137.- Representación del coeficiente de extinción en función de x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$ para distintos valores de energía.

5.5. Resumen de resultados

El índice de refracción de capas $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas por IBICVD a temperatura ambiente no depende del sustrato (Si o SiO_2) utilizado para su depósito, aumenta con el contenido en Zr (independientemente para cada una de las condiciones experimentales empleadas) y con la energía de los iones incidentes. En el caso de capas depositadas con iones de 400 eV también aumenta al incorporar Ar al gas de bombardeo. Al calentar a 300 ºC películas preparadas con iones O_2^+ de 200 eV de energía, aumenta ligeramente el valor del índice de refracción.

Tanto la polarizabilidad como el parámetro Auger del Si y del Zr crecen al aumentar la concentración de Zr en las capas. La mayor similitud de comportamiento se da entre la polarizabilidad y el parámetro Auger del Si.

Hemos calculado el valor de la banda de energía prohibida por REELS y transmisión UV-vis. Los resultados calculados con ambos métodos coinciden y se encuentran entre 9.0 eV para SiO_2 y 5.1 eV para el ZrO_2. Es destacable el brusco descenso que sufre la banda de energía prohibida cuando en la mezcla $Zr_xSi_{1-x}O_2$ se

introduce una pequeña cantidad de ZrO_2. En nuestro caso, pasamos de 9.0 eV para una lámina de SiO_2 a 6.1 eV para una lámina con x=0.15.

El valor de la energía de banda prohibida es menor para láminas asistidas con iones de 400 eV que para láminas asistidas con iones de 200 eV en su crecimiento. Este valor diminuye al someter las láminas a un recocido de 300 ºC durante 300 minutos. Asociamos nuevamente el descenso con una menor concentración de impurezas de C, H y O en forma de grupos carboxílicos.

Hemos utilizado un nuevo programa informático para calcular el índice de refracción y el coeficiente de extinción en el rango de 5 a 90 eV a partir de los datos de los espectros REELS. Hemos estudiado cuál es el mejor rango en el que podemos tomar los valores de n y k necesarios para la normalización y cálculo de n y k. Como resultado, podemos afirmar que esta normalización la debemos realizar en una región del espectro en la que no haya comenzado aún un brusco ascenso del índice de refracción.

CAPÍTULO 6

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS CAPAS FINAS $Zr_xSi_{1-x}O_2$ PREPARADAS POR IBICVD A TEMPERATURA AMBIENTE

6.1. Introducción

Las capas finas aislantes usadas como puertas en dispositivos MOS de última generación deben cumplir una serie de requisitos estrictos. Estas capas deben ser compactas, libres de defectos, con intercara abrupta con la superficie de silicio subyacente y espesores uniformes en el rango de 10-20 mm o menores.

Como se ha puesto en evidencia en los capítulos anteriores, las capas preparadas mediante IBICVD cumplen algunos de los requisitos necesarios, como son el alto grado de compacidad y la uniformidad en el depósito. Sin embargo, se ha puesto de manifiesto que las capas poseen un significativo grado de impurezas (-OH, COOH) que sin duda no van a beneficiar las características eléctricas de las estructuras MOS formadas. Asimismo las películas preparadas tienen espesores entre 50-200 nm, significativamente mayores que los necesarios en dispositivos MOS.

Siendo conscientes de estas limitaciones, en este capítulo procederemos a realizar un estudio no exhaustivo de las características eléctricas de las capas depositadas, el cual nos va a servir, de un lado para identificar las capacidades técnicas de la metodología de análisis puesta a punto (C-V, I-V) y de otro para completar el estudio de las capas depositadas a través de su respuesta eléctrica-dieléctrica y su correlación con las características concretas (estequiometría, defectos/impurezas).

6.2. Antecedentes

Los aislantes utilizados en la actualidad como dieléctrico de puerta sobre el Si en dispositivos MOS son SiO_2 y SiO_xN_y. Esto es debido a sus buenas propiedades como material dieléctrico y a las excelentes cualidades de su intercara con el Si. Estas propiedades incluyen: láminas que pueden ser crecidas directamente sobre el Si, una banda de energía prohibida grande (~9 eV para el SiO_2 y entre 9 y 5 eV para SiO_xN_y según la concentración de N (Modreanu TSF (1999))), desplazamiento relativamente alto de las bandas de conducción y valencia respecto a las del Si, alta resistencia eléctrica efectiva (10^{15}-10^{17} Ωcm), excelente campo de ruptura de dieléctrico (>10 MV/cm), baja densidad de defectos en el aislante y en la intercara (<10^{16} cm^{-3} y 10^{11} cm^{-2} respectivamente), y una excelente estabilidad térmica en contacto con Si cristalino.

El escalado lateral de los dispositivos MOS a menos de 100 nm requiere también un escalado en espesor. Para el caso del SiO_2, que es el aislante utilizado en la actualidad en la industria microelectrónica, encontramos un límite al espesor en 20 Å. Para espesores menores que éste, las corrientes de fuga entre el metal y el semiconductor resultan ser excesivamente altas debido al efecto túnel, siendo además complicado sintetizar materiales uniformes de ese espesor. Es, por lo tanto, necesario encontrar un material que pueda servir como sustituto del SiO_2. En principio, los materiales con alta permitividad κ, permiten obtener un capacitor con propiedades semejantes a las del SiO_2, pero manteniendo espesores físicos más altos, y por tanto, menor probabilidad de corrientes de fuga entre el metal y el semiconductor por efecto túnel (Wilk JAP (2001)). Si definimos el Espesor de Óxido Equivalente (Equivalent Oxide Thickness, EOT) como aquél que necesitaría un capacitor con SiO_2 para tener la misma capacidad que uno de un material dado con otro valor distinto de κ, tendremos

$$EOT = \frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{MAT}} t_{MAT}$$

donde κ_{SiO2} y κ_{MAT} son la permitividad del SiO_2 y del material respectivamente y t_{MAT} es el espesor físico del material. Así, mientras mayor sea la permitividad del nuevo material, mayor será el espesor que pueda tener este último para mantener un mismo valor de EOT.

En los últimos años, se han estudiado diversos candidatos como posibles sustitutos del SiO_2. Entre éstos se encuentran las mezclas pseudobinarias $Zr_xSi_{1-x}O_2$ y $Hf_xSi_{1-x}O_2$. En nuestro caso, hemos trabajado con las mezclas correspondientes al primer caso. Concretamente, se ha estudiado el comportamiento de la constante dieléctrica al variar la concentración de Zr en las láminas, el posible comportamiento MOS al variar el potencial de puerta aplicado, el campo de ruptura del dieléctrico y la corriente de fuga para un determinado potencial de puerta.

Tal como se describió en el apartado 3.5.2, a partir del valor de la capacidad medida en la zona de acumulación en medidas C-V, podemos calcular la permitividad de la lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ utilizando la fórmula

$$\kappa = \frac{C_L \cdot t}{S \cdot \varepsilon_0} = \frac{C_L(pF) \cdot t(nm)}{S(mm^2) \cdot 8.85(pF/m)} = 1.13 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{C_L(pF) \cdot t(nm)}{S(mm^2)}$$

donde C_L es la capacidad de la lámina medida en acumulación, t es el espesor físico, S es el área del capacitor formado y ε_0 es la permitividad del vacío. Todos estos parámetros son conocidos ya que el espesor t lo medimos mediante microscopía

electrónica de barrido y *S* lo podemos medir por microscopía óptica. En principio, la permitividad de las mezclas $Zr_xSi_{1-x}O_2$ debe variar entre aquéllas correspondientes a sus extremos: 3.9 para SiO_2 (Wilk JAP (2001)) y 15-32 para ZrO_2 (Kuo TSF (2002), Shappir IEEE TED (1986), Yu ASS (2002), Zhao PRB (2005)).

Es determinante distinguir entre los requerimientos de materiales de alto κ para su uso en aplicaciones de memoria o de transistor. Para las primeras, se requieren corrientes de fuga extremadamente bajas (típicamente $J<10^{-8}$ A/cm^2) y una alta capacitancia para poder almacenar carga, no siendo crítica la calidad de la intercara. En las aplicaciones de transistor, los requerimientos de la corriente de fuga son mucho menores ($J \sim 10^{-3}$ A/cm^2), aunque los requerimientos para la intercara son mucho más exigentes que en el primer caso.

Asimismo, es de esperar que el campo eléctrico de ruptura varíe entre el campo de ruptura correspondiente al SiO_2, 6-10 MV/cm (Furukawa ASS (1997), Uchida JNCS (1999), Kuo TSF (2002), Mandracci TSF (2003)) y el correspondiente al ZrO_2, 3-6 MV/cm (Kuo TSF (2002), Niinistö JAP (2004)).

En este capítulo estudiaremos la permitividad de las películas delgadas y su dependencia con la estequiometría y se mostrará la bondad del dispositivo puesto a punto para realizar las medidas C-V, comparando los resultados obtenidos en nuestro laboratorio con los resultados obtenidos en un laboratorio bien establecido en este tipo de medidas. Posteriormente, estudiaremos la presencia de trampas tanto en el interior de las láminas como en la intercara aislante semiconductor. Esta presencia afecta a las propiedades eléctricas y se tratará de establecer una relación entre éstas y el contenido de C y H en las láminas. Trataremos las corrientes de fuga que se producen a través de las láminas aislantes cuando aplicamos una tensión entre el sustrato y un contacto metálico depositado sobre éstas. Ensayaremos distintos mecanismos de conducción posibles para bajos valores del campo eléctrico aplicado y la correlación entre las corrientes de fuga y la concentración de C y H. Finalmente, calcularemos los valores del campo de ruptura de dieléctrico para diferentes concentraciones x de Zr en nuestras películas.

6.3. Característica C-V del sistema MOS

Con objeto de analizar las características C-V de las capas sintetizadas se ha puesto a punto el dispositivo descrito en el apartado 3.5. Para comprobar la calidad del sistema experimental montado para esta tesis, hemos procedido a contrastar las medidas realizadas en Sevilla con aquéllas realizadas en un laboratorio con amplia experiencia y

equipos contrastados para este tipo de medidas. Concretamente, se analizaron algunas capas en el Departamento de Láminas Delgadas de Óxidos del Instituto de Ingeniería Eléctrica, sito en Bratislava y perteneciente a la Academia Eslovaca de Ciencias (IEE-SAS). Los resultados, Fig. 138, muestran un excelente acuerdo entre las medidas realizadas en ambos laboratorios. Las leves diferencias en la zona de acumulación se pueden deber al distinto tamaño de los contactos utilizados en las medidas.

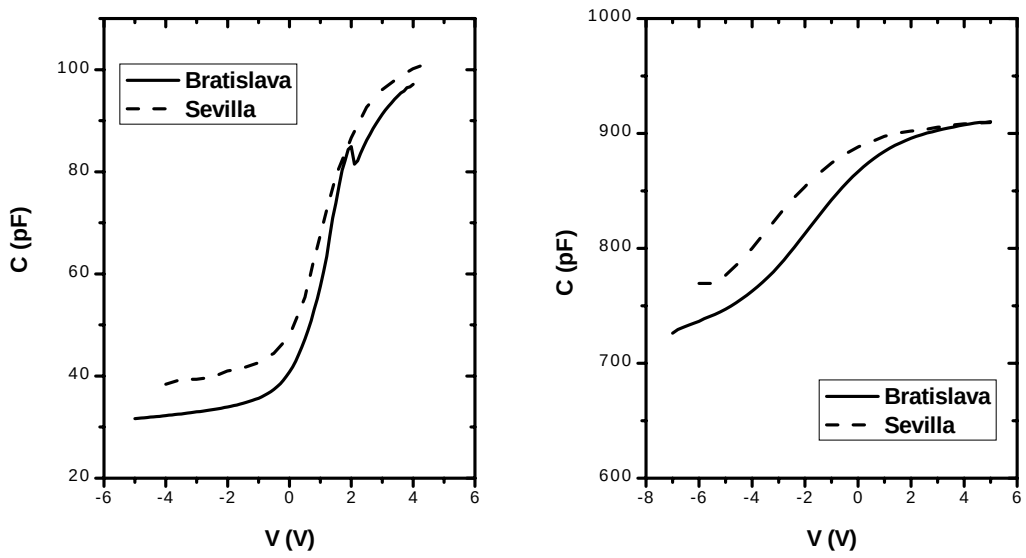


Fig. 138.- Representación de la curva C-V de una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.05 de 110 nm de espesor y de un lámina de ZrO_2 de 47 nm de espesor.

6.3.1. Permitividad (κ)

Con objeto de calcular la permitividad de las láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ al variar la concentración de Zr, hemos realizado medidas de la capacidad del dispositivo MOS formado al depositar un contacto metálico de Al o Pt sobre las muestras sintetizadas. Algunos de los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 139 (capa de SiO_2 de 157 nm de espesor preparadas con iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) de 400 eV), Fig. 140 ((a) capa de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.05 de 110 nm de espesor preparadas con iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) de 400 eV y (b) capa de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.19 de 278 nm de espesor preparadas con iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) de 400 eV)

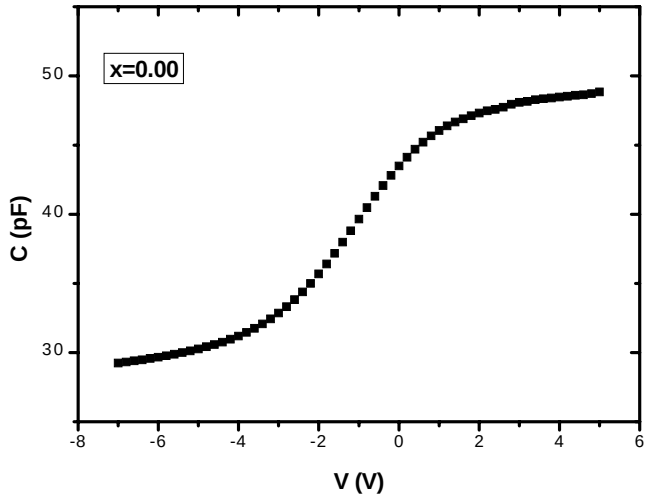


Fig. 139.- Representación C-V para láminas de SiO_2 de 157 nm preparada con iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) de 400 eV para las que se aprecia comportamiento MOS de las estructuras sintetizadas

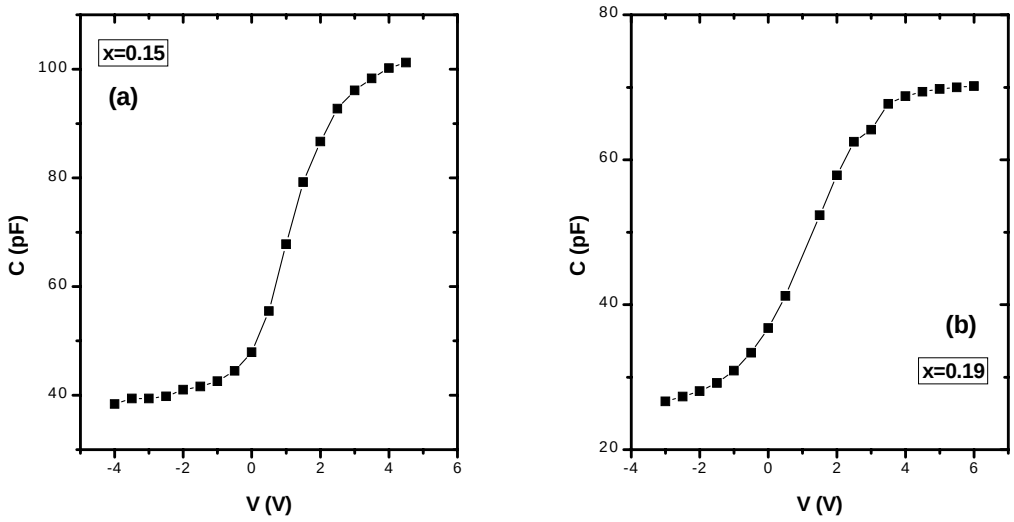


Fig. 140.- Representación C-V para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x =0.15 y 0.19 de 110 nm y 278 de espesor respectivamente preparadas con iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) de 400 eV para las que se aprecia comportamiento MOS de las estructuras sintetizadas

En general se observa comportamiento propio MOS para capas pobres en Zr independientemente del método de preparación, y en aquéllas ricas en Zr preparadas a 400 eV y ricas en Ar en el gas introducido en el cañón de iones. La Fig. 141 ((a) capa de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.60 de 235 nm de espesor preparadas con iones O_2^++Ar^+ de 400 eV y (b) capa de ZrO_2 de 141 nm de espesor preparadas con iones O_2^++Ar^+ (Ar>>) de 400 eV) muestra dos ejemplos de láminas en las que no se produce el comportamiento capacitivo ideal de una estructura MOS.

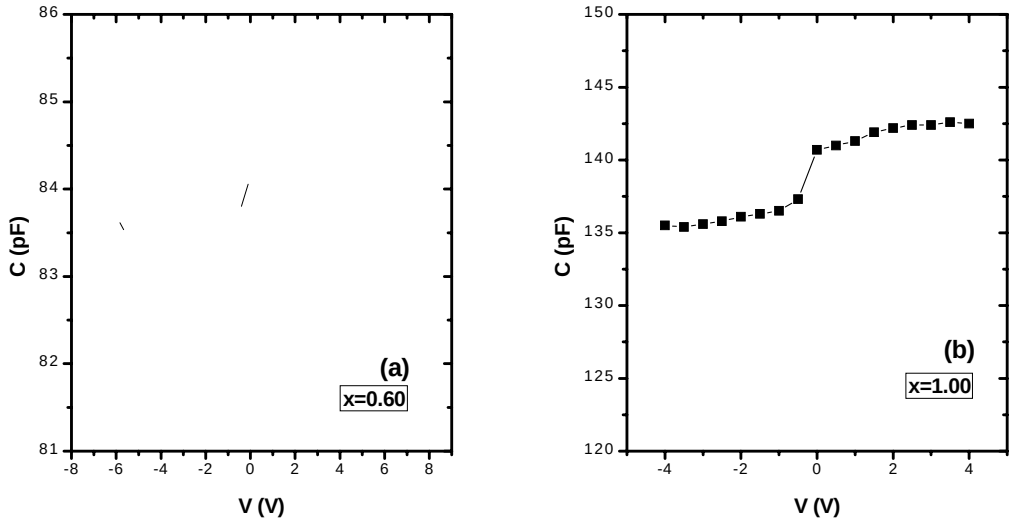


Fig. 141.- Representación C-V para láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x =0.60 y 1.00 en las que no se aprecia comportamiento MOS de las estructuras sintetizadas

Como se mencionó en el apartado experimental, el protocolo de preparación de los depósitos consiste en una limpieza inicial del sustrato de Si mediante bombardeo con iones O_2^+ de 400 eV de energía durante 15-30 minutos previo al depósito de la capa de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ aislante. Este proceso de limpieza genera una fina capa de SiO_2 en la superficie del Si que es necesario considerar a la hora de cuantificar la permitividad de las películas. Así, en el modelo que seguimos para el cálculo de la permitividad suponemos que la capacidad medida experimentalmente es la resultante de la suma en serie de dos capacidades: la de la lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ y la de una fina lámina de SiO_2 que se forma al bombardear el sustrato de Si con iones de energía 400 eV.

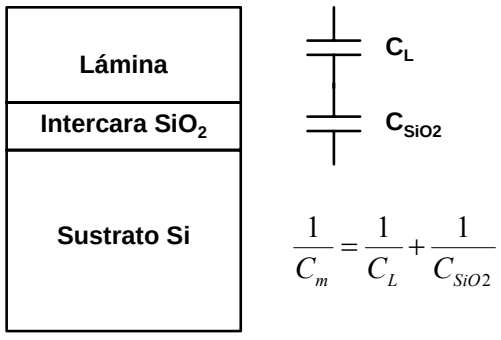


Fig. 142.- Esquema del modelo utilizado para el cálculo de la permitividad.

donde C_m, C_L y C_{SiO2} son las capacidades medidas del sistema completo, de las lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ y de la intercara de SiO_2 respectivamente. A partir de la capacidad del sistema en la zona de acumulación podemos calcular la capacidad de la lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$. Y a partir de ésta podemos obtener su permitividad ya que

$$\frac{1}{C_L} = \frac{t}{S \cdot \varepsilon_0 \cdot \kappa}$$

$$\frac{1}{C_{SiO_2}} = \frac{t_{SiO_2}}{S \cdot \varepsilon_0 \cdot \kappa_{SiO_2}}$$

donde S es la superficie del contacto metálico que hemos depositado, t y t_{SiO2} son los espesores de la lámina aislante y de la intercara respectivamente, κ y κ_{SiO2} son las permitividades de la lámina y de la intercara respectivamente y ε_0 es la constante dieléctrica del vacío. Para la permitividad del SiO_2 de la intercara hemos tomado valores reportados en la literatura, esto es κ_{SiO2}=3.9 (Wilk JAP (2001)). Finalmente la expresión de la permitividad de la lámina nos queda como

$$\frac{1}{C_m} = \frac{t}{S \cdot \varepsilon_0 \cdot \kappa} + \frac{t_{SiO_2}}{S \cdot \varepsilon_0 \cdot \kappa_{SiO_2}}$$

$$\kappa = \frac{\dfrac{t}{S \cdot \varepsilon_0}}{\dfrac{1}{C_m} - \dfrac{t_{SiO_2}}{S \cdot \varepsilon_0 \cdot \kappa_{SiO_2}}}$$

En esta expresión todos los datos son conocidos salvo el espesor de la intercara de SiO_2. Para determinarlo se realizó un experimento de XPS in situ. En primer lugar se ha bombardeó un sustrato de Si durante 30 minutos con un haz de iones O_2^+ a 400 eV. A continuación se realizó el análisis XPS, Fig. 143, sin someter la muestra a la atmósfera de aire.

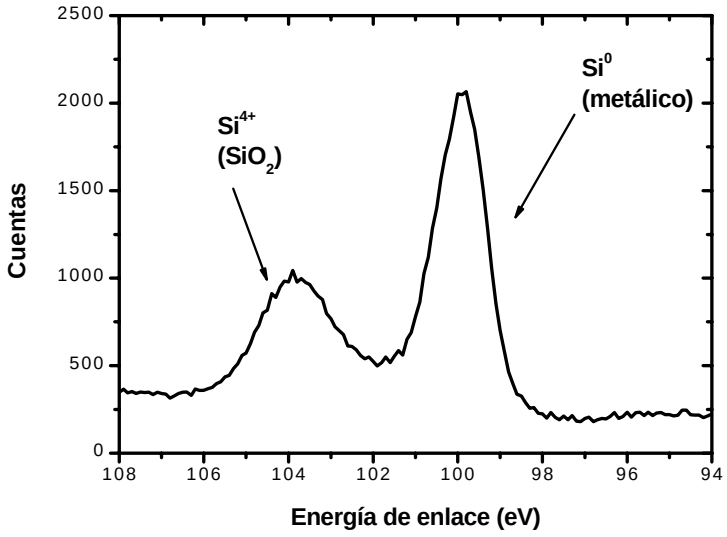


Fig. 143.- Espectro XPS en el que se observan las dos contribuciones al Si 2p: Si^0, procedente del sustrato y Si^{4+}, procedente de la intercara de SiO_2 inmediatamente posterior al sustrato.

El espectro de electrones fotoemitidos presenta dos contribuciones para el Si 2p: una procedente de la lámina de SiO_2 formada y otra procedente del sustrato. La intensidad de estos picos vendrá dada por

$$I_{Si^{4+}} = K(1 - e^{-t_{SiO_2}/\lambda_{SiO_2}})$$
$$I_{Si^0} = K \cdot e^{-x/\lambda_{Si}}$$

donde I_{Si0} e I_{Si4+} son la intensidad proveniente del sustrato de Si y de la lámina de SiO_2 respectivamente, K es una constante que incluye el factor de sensibilidad correspondiente a los fotoelectrones emitidos por el Si y factores experimentales, t_{SiO2} es el espesor de la lámina de SiO_2 y λ_{Si} y λ_{SiO2} son el recorrido libre medio de los electrones generados en el sustrato y en la lámina respectivamente. Dado que λ_{Si} y λ_{SiO2} deben ser muy similares, podremos obtener el espesor de la lámina de la fórmula

$$x = \lambda_{SiO_2} \cdot \ln(1 + \frac{I_{Si4+}}{I_{Si0}})$$
$$t_{SiO_2} = \lambda_{SiO_2} \cdot \ln\left(1 + \frac{I_{Si^{4+}}}{I_{Si^0}}\right)$$

Utilizando como dato de recorrido libre medio λ=3.3 nm (Tanuma SIA (1993)) obtenemos que el espesor de la intercara de SiO_2 es de 3.8 nm. Este cálculo está de acuerdo con los cálculos realizados con la aplicación informática TRIM que proporciona una simulación en la que los iones O_2^+ de 400 eV de energía en un sustrato de Si penetran en una distribución no uniforme hasta 4.0 nm, Fig. 144. Esta intercara de SiO_2 afectará de forma significativa al cálculo de la permitividad de la película depositada cuando el espesor de óxido equivalente EOT de la misma sea menor de 40 nm.

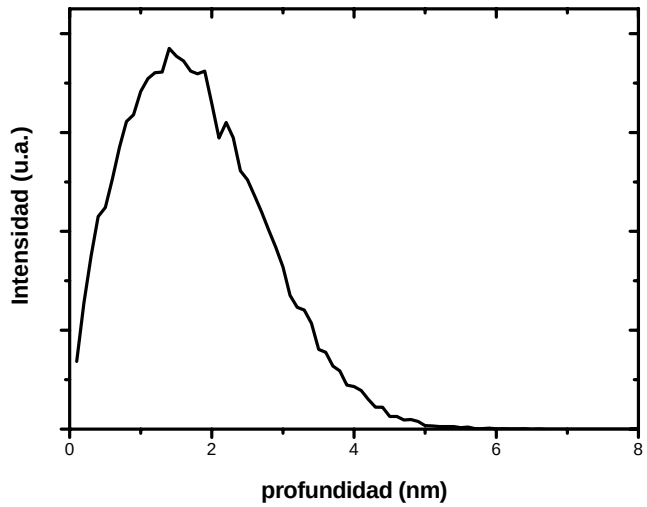


Fig. 144.- Representación del rango de penetración de iones O_2^+ de 200 eV sobre una matriz de Si.

La Fig. 145 muestra los valores de permitividad obtenidos para muestras preparadas con mezclas de iones O_2^++Ar^+. Podemos observar que, en general, a medida que aumenta la concentración en Zr, aumenta también la permitividad. En esta figura, la línea continua sólo pretende servir de guía visual. Los valores obtenidos para las composiciones extremas se ajustan bien a los que consiguieron otros autores. Para láminas de SiO_2 el valor de la permitividad fue de 3.8 frente al de 3.9 reportado en la bibliografía. Para el caso del ZrO_2, las láminas fabricadas dieron valores de permitividad de 11.2 y 15.6 (para una lámina crecida solo con iones Ar^+), mientras otros autores logran valores entre 13.0 y 21.0 (Balog TSF (1977), Shappir IEEE TED (1986), Chang APL (2001), Chatterjee BMS (2001), Koltunski APL (2001), Neumayer JAP (2001), Kuo TSF (2002), Chatterjee TSF (2002), Chim JAP (2003), , Maiti SSE (2004), Niinistö JAP (2004), Reyna-García JMSME (2004), Wang JES (2005)). Los valores de permitividad de capas con composiciones intermedias se encuentran entre aquéllos calculados para los extremos. Así, se observa un rápido aumento de κ hasta valores 7-10 que luego permanece constante o ligeramente creciente para muestras con concentración de Zr mayor que 0.3.

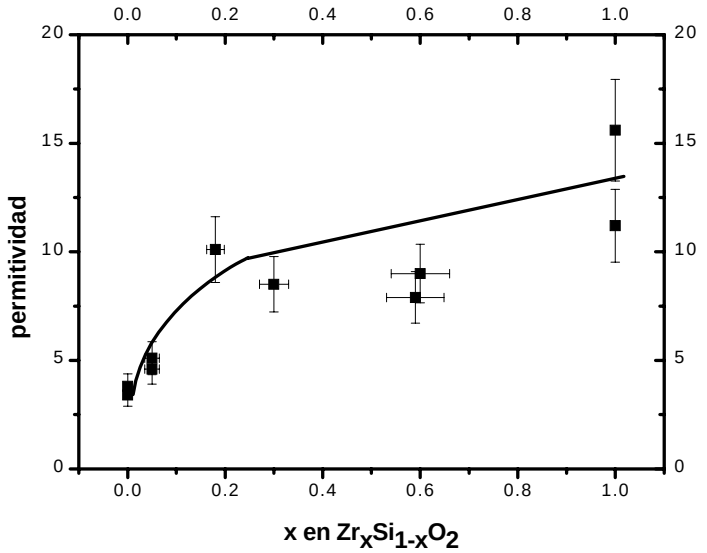


Fig. 145.-Representación de la permitividad frente a la concentración x en láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ asistidas en su crecimiento con iones de 400 eV de energía.

Los valores obtenidos para la permitividad de las láminas nos permiten determinar los valores de espesor de óxido equivalente que se muestran en la Tabla 3. El valor de la permitividad que asignamos debe ser tomado con mucha precaución para aquellas láminas cuyo comportamiento no es el normal de una estructura MOS.

Muestra	x	Permitividad	Espesor (nm)	EOT (nm)
171204	0.00	3.8	33	33
220405	0.05	4.6	110	96
230605	0.18	10.1	235	171
140904	0.30	8.5	368	165
100305	0.60	7.9	232	118
150205	0.60	9	235	105
140205	1.00	11.2	159	52
090305	1.00	19.6	47	12
140305	1.00	15.6	123	34

Tabla 3

En el caso de capas con la misma concentración de Zr, y espesores similares, siempre resultó tener un valor más alto de permitividad aquélla que fue asistida en su crecimiento con una mayor proporción de iones Ar^+. Recordemos que en Capítulo 4 obtuvimos que este tipo de láminas presentaban menor cantidad de impurezas de C, H y O en forma de grupos carboxílicos y/o hidroxilo debidos a la oxidación incompleta de radicales de ZTB. La permitividad de dos capas con x=0.60 resultó 7.9 y 9.0 y para láminas de ZrO_2 pasó de 11.2, para una capa asistida con una mezcla de iones O_2^++Ar^+, a 15.6 para una capa asistida sólo con iones Ar^+ durante su crecimiento. Podríamos decir, entonces, que la permitividad de las capas aumenta cuando disminuye la presencia de impurezas de C, H y O en forma de grupos carboxílicos y/o hidroxilo. En la Fig. 146 se muestra cómo varía la permitividad para dos láminas de ZrO_2 frente a la variación en la concentración de H y C.

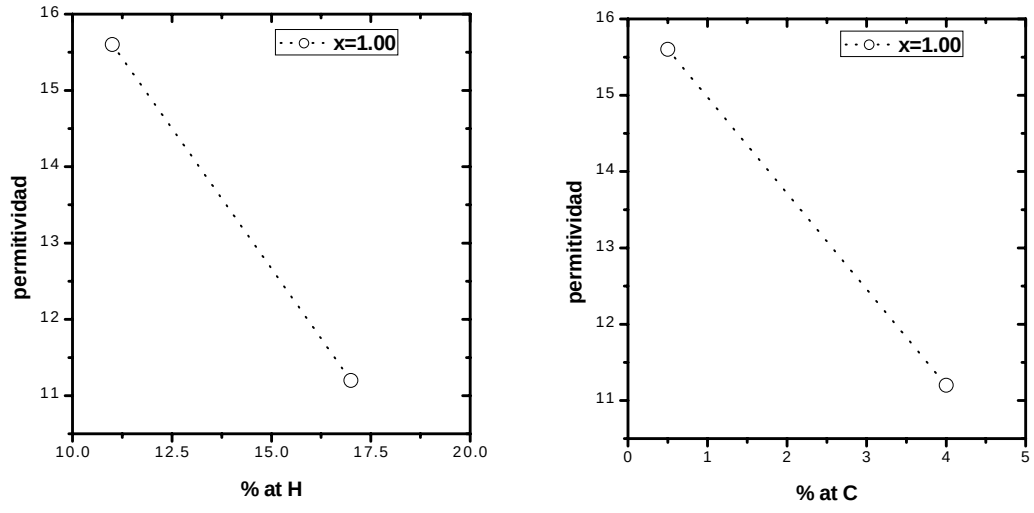


Fig. 146.- Representación de la variación de la permitividad frente a la concentración %at de C y H para capas de ZrO_2 asistidas en su crecimiento con distinta proporción de iones Ar^+.

En la Fig. 147 se muestra la permitividad de 3 capas de ZrO_2 de distintos espesores. Se observa que la permitividad disminuye a medida que aumenta el espesor. También en este sentido, la permitividad de la lámina de x=0.30 resultó menor que la permitividad de aquélla con x=0.18. Esta aparente contradicción se podría explicar también por el efecto de disminución de la permitividad con el espesor, ya que el espesor de la capa con menor permitividad resultó ser mayor que el de la capa con mayor permitividad.

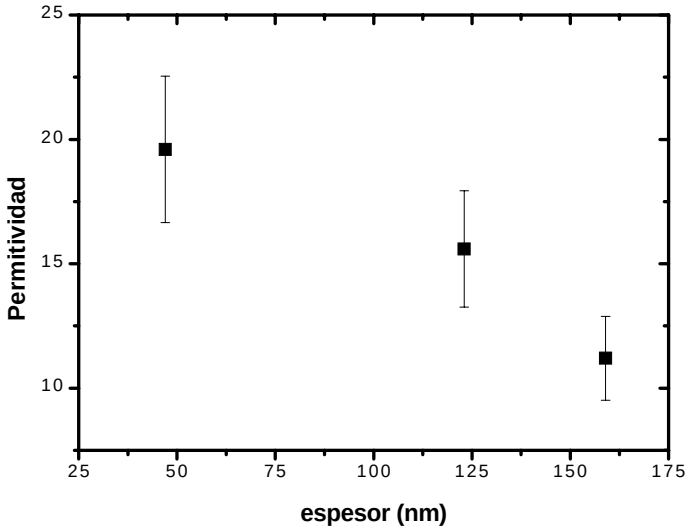


Fig. 147.- Representación de la permitividad frente al espesor de distintas láminas de ZrO_2 asistidas en su crecimiento con iones de 400 eV.

6.3.2. Discusión

Tanto la permitividad (κ) como el índice de refracción (n) son dos visiones distintas de un mismo fenómeno físico: la respuesta dieléctrica de un medio ante una excitación inducida por un campo eléctrico. En concreto, la parte real de la constante dieléctrica (ε_1) en el rango de frecuencias correspondiente al visible ($\upsilon \sim 10^{15}$Hz) viene dada como $\varepsilon_1=n^2$, mientras que evaluada para frecuencias típicas usadas en caracterización eléctrica $\varepsilon_1=\kappa$. La relación de Clausius Mosotti nos relaciona la polarizabilidad con la constante dieléctrica mediante

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{4\pi}{3}\sum N_i\alpha_i$$

En general existen diferentes contribuciones a la polarizabilidad del material (electrónica, atómica, dipolar e iónica) que quedan representadas en la Fig. 148. En el rango de frecuencias en el que se miden las características eléctricas ($\upsilon \sim 10^2$-10^3Hz) contribuyen todas ellas, mientras que a alta frecuencia ($\upsilon \sim 10^{15}$Hz) sólo contribuye la componente electrónica. Es por todo ello que esperamos que el comportamiento tanto del índice de refracción como de la permitividad sea cualitativamente similar con la variación de la concentración de Zr en las láminas.

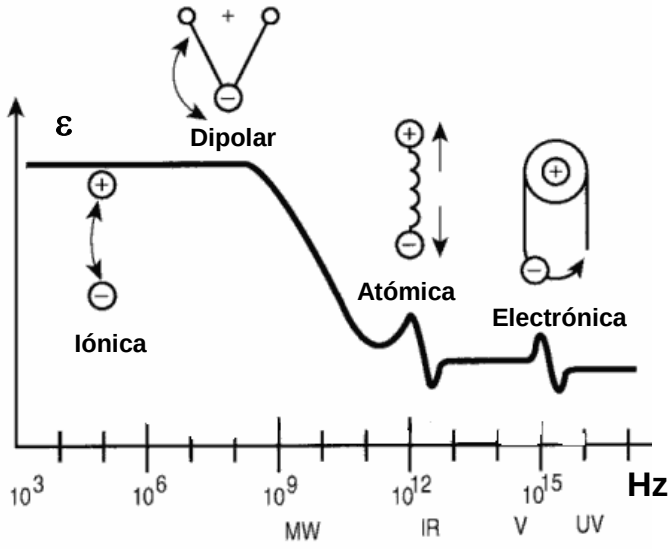


Fig. 148.- Representación de la respuesta dieléctrica en función de la frecuencia del campo eléctrico.

En principio, la permitividad de las mezclas $Zr_xSi_{1-x}O_2$ debe variar entre aquéllas correspondientes a sus extremos: 3.5-4.0 para SiO_2 y 15-32 para ZrO_2. Esta variación no tiene por qué ser lineal como predicen las aproximaciones de medio efectivo (Jayasundere JAP (1993)). Se ha demostrado que esta aproximación falla si existe un cambio de coordinación (Lucovsky APL (2000)). La correlación no lineal entre la permitividad y la estequiometría ha sido observada anteriormente (Wilk JAP 87 (2000) 484, Wilk APL 76 (2000) 112) y se ha relacionado con el cambio de la coordinación de los cationes de Zr^{4+} entre 4 (para $x<0.1$) y 8 (para $x>0.5$) (Lucovsky APL 77 (2000) 2912). Está bien establecido que la contribución de los modos activos de infrarrojo a la permitividad estática κ son proporcionales al cuadrado de la carga efectiva del infrarrojo transversal e^*_T (Lucovsky APL 77 (2000) 2912). Por otro lado, e^*_T es proporcional al orden de enlace, que para el enlace Zr-O queda definido como el cociente entre el número de electrones de valencia disponibles para cada átomo de Zr entre el número de átomos de O primeros vecinos. En el caso del sistema Zr-Si-O amorfo, el orden de enlace varía entre 1 (para Zr diluido en una matriz de SiO_2) y 0.5 (presente en $ZrSiO_4$ y

ZrO_2). Este cambio de coordinación ha sido confirmado por estudios EXAFS (Lucovsky APL 77 (2000) 2912).

6.3.3. Densidad de trampas en las películas de óxido

Haremos mención en esta sección a dos tipos de cargas en el aislante: carga fija y carga atrapada. La primera está localizada muy cerca o en la intercara aislante/semiconductor y permanece siempre con el mismo valor en el aislante (es inmóvil bajo el campo aplicado), mientras que la segunda se debe al atrapamiento o desatrapamiento por centros trampa situados en el óxido. El efecto de estos dos tipos de carga consiste en un desplazamiento de la característica C-V hacia valores positivos (si la carga es negativa) o negativo (si la carga es positiva). Esto es debido a que la carga acumulada en el aislante induce una carga tanto en el semiconductor como en el metal, Fig. 149 . Por el efecto de ésta se necesitará un mayor o menor potencial de puerta aplicado para alcanzar el potencial de bandas planas V_{FB}, es decir el potencial que es necesario aplicar para que las bandas de energía del semiconductor sean horizontales, esto es que no haya acumulación de carga neta en el semiconductor (Sze. "Semiconductor Devices. Physics and Technology" (1985)).

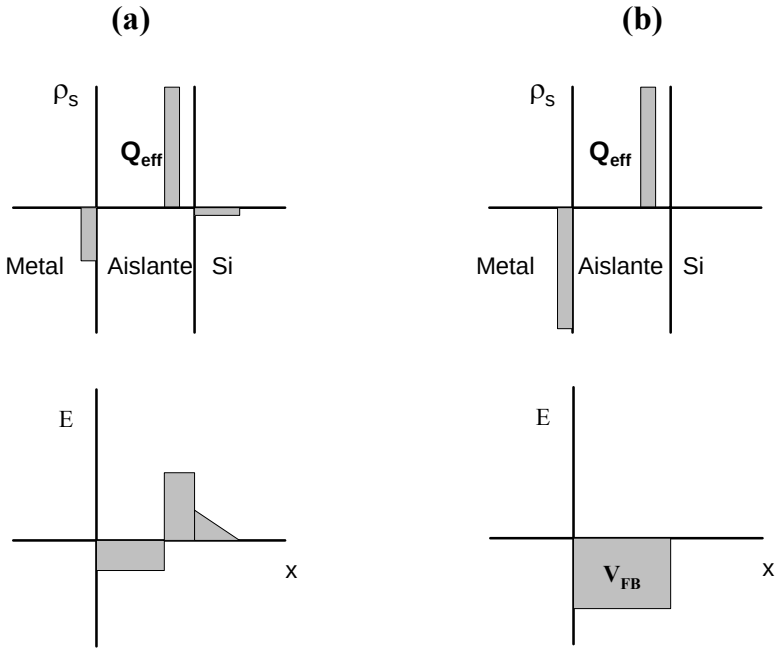


Fig. 149.- Efecto de la carga efectiva en el óxido sobre la densidad de carga ρ_s y el campo eléctrico E en la estructura MOS (a) cuando el campo aplicado es igual a cero y (b) cuando se aplica el potencial de bandas planas V_{FB}.

Carga fija en el óxido

Tanto la presencia de cargas fijas en el óxido (Q_{eff}) como la diferencia de la función trabajo entre el contacto metálico y el sustrato (ϕ_{ms}) son responsables del desplazamiento del potencial de bandas planas (V_{FB}), provocando desplazamientos de la curva C-V como el que podemos observar en la Fig. 150. A partir de la capacidad del conjunto en la zona de acumulación (C_o), de la posición del potencial de banda plana y de la diferencia de la función trabajo podemos calcular la densidad de estas cargas haciendo uso de la fórmula (Sze. "Semiconductor Devices. Physics and Technology" (1985))

$$Q_{eff} = C_o \cdot (\phi_{ms} - V_{FB})$$

donde Q_{eff} es la carga efectiva total acumulada en el aislante, es la capacidad del aislante en acumulación, ϕ_{ms} es la diferencia entre la función de trabajo del metal y del semiconductor y V_{FB} es el potencial de bandas planas.

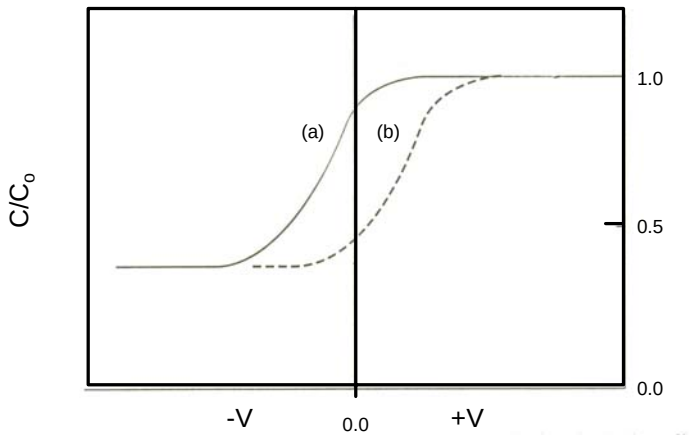


Fig. 150.- Representación del caso ideal (a) y de la deformación (b) debido al desplazamiento del potencial de bandas planas por efecto de la diferencia en la función trabajo y la carga fija en el aislante.

En ocasiones resulta difícil distinguir en el espectro experimental el potencial de bandas planas, por lo que se hace necesario recurrir a alguno de los métodos que aparecen en la bibliografía para este fin. En nuestro caso hemos utilizado el método propuesto por Ricco (Ricco IEEE TED (1988), Harasek JVSTA (2003)). En este método se toman las contribuciones a la capacidad total del sistema: la contribución de la lámina y la contribución del sustrato. Posteriormente se combinan entre sí las expresiones matemáticas de dichas contribuciones tanto en el caso general como en el caso de bandas planas. Finalmente, combinando estas expresiones y sus derivadas

primeras y segundas respecto al potencial de puerta aplicado, se obtiene una función FB que depende del potencial y que para el potencial de bandas planas se hace cero una única vez en el entorno estudiado. La función FB es

$$FB(V) = \frac{C_m'' C_m}{C_m'^2} + \frac{3}{2}\left(\frac{C_m}{3V_{TH}|C_m'|}\right)^{1/2}$$

donde C_m es la capacidad medida, C_m' y C_m'' son la derivada primera y segunda de la capacidad medida respecto al potencial de puerta, y V_{TH} ($2.59 \cdot 10^{-2}$V) es el potencial térmico.

La Fig. 151 muestra un ejemplo de empleo del método de Ricco para determinar el potencial de bandas planas en una de las capas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ estudiadas.

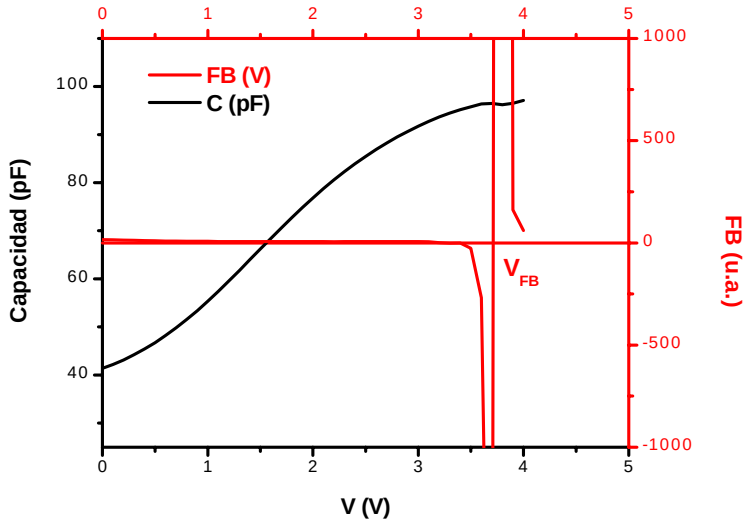


Fig. 151.- Aplicación del método de Ricco a la medida C-V de una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x =0.05 de 110 nm de espesor.

Los valores calculados de esta manera nos indican que láminas con menor concentración de ZrO_2 tienen, en general, menos Q_{eff} que aquéllas de ZrO_2, variando estos valores $1.0x10^{-8}$ C/cm^2 y $1.5x10^{-7}$ C/cm^2 ($6.3\ x10^{10}$ cm^{-2} y $9.4\ x10^{11}$ cm^{-2}), aunque obtenemos valores superiores, de entorno a $3.5x10^{-7}$ C/cm^2 ($2.2\ x10^{12}$ cm^{-2}), para dos de las láminas de ZrO_2. Los valores consultados en la bibliografía se encuentran en su mayoría entre 10^{11} cm^{-2} y10^{12} cm^{-2} (Balog TSF (1977), Chatterjee BMS (2001), Chatterjee TSF (2002), Chim JAP (2003), Harasek TSF (2002), Niinistö JAP (2004)).

En cualquier caso, los valores que hemos medido experimentalmente no gozan de buena precisión y los debemos tomar como una primera aproximación puesto que

para aplicar el método de Ricco, necesario para el cálculo del potencial de bandas planas, necesitamos medidas C-V con mejor resolución para el potencial de puerta aplicado.

Carga atrapada en el óxido

Con el fin de identificar si existen centros de carga atrapada en las capas de óxido preparadas se han realizado dos tipos de pruebas. De un lado se ha comparado las características C-V de las capas en función de la frecuencia y de otro lado se han hecho ciclos de histéresis C-V a una frecuencia determinada.

Así, de la dispersión que se produce entre la medida de capacidad a 100 kHz y a 1 MHz, Fig. 152, se puede desprender la presencia de centros trampas en el óxido. En nuestro caso, la capacidad se diferencia mayoritariamente en la zona de vaciamiento ($\Delta V \sim 3V$), y no en la zona de acumulación. Este desplazamiento se puede deber al atrapamiento y desatrapamiento de portadores por parte de las trampas localizadas en el óxido y muy próximas a la intercara Si/óxido. Estos centros trampas se encuentran en coincidencia con la señal de 100 kHz, es decir, que su vida media es tal que el efecto de atrapamiento y desatrapamiento es mayor a esta frecuencia y no se observa cuando se mide a 1 MHz de frecuencia.

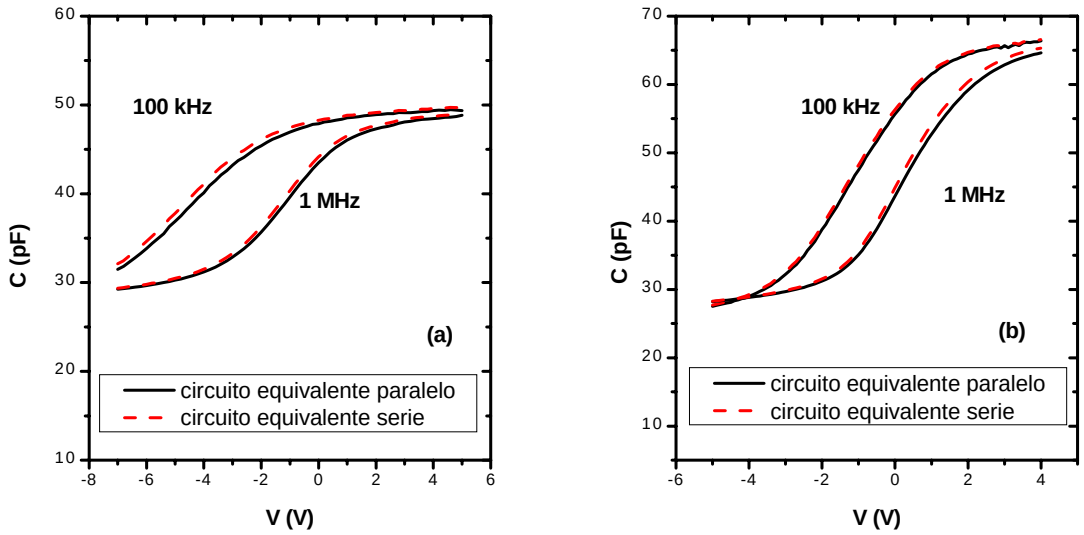


Fig. 152.- Medidas C-V de dos láminas de (a) SiO_2 y (b) $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x= 0.80 a dos frecuencias distintas. La separación en las curvas es debida a la presencia de trampas en la lámina aislante

Por otros lado, la medida realizada sobre una lámina de ZrO_2 aumentando y posteriormente disminuyendo el potencial de puerta, Fig. 153, mostró un pequeño ciclo de histéresis, lo que nos vuelve a llevar en la dirección de pensar que se produce acumulación de carga en el aislante del capacitor debido a la presencia de centros trampa. Esta carga atrapada entra y sale del aislante según la estemos "subiendo" o "bajando" en el ciclo de histéresis.

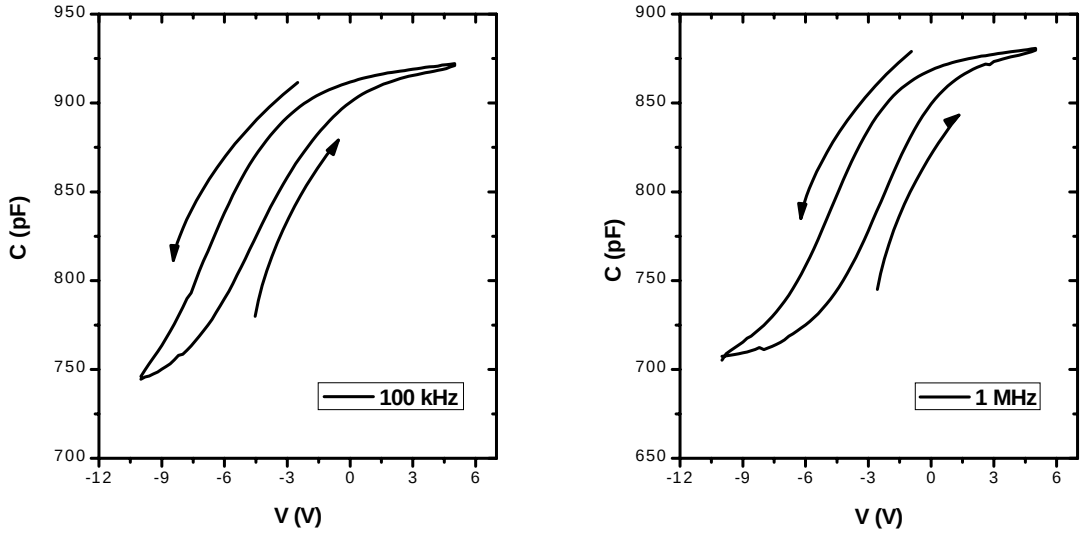


Fig. 153.- Ciclo de histéresis de C-V sobre la lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.40 de 46 nm de espesor.

Afanas'ev relaciona la carga atrapada con vacantes de oxígeno y centros sobrecoordinados procedentes del material que se utiliza como fuente para sintetizar la capa delgada de óxido (Afanas'ev APL (2001), Afanas'ev PRL (2001)). En nuestro caso puede ser debido además a los defectos inducidos por grupos carboxílicos y/o hidroxilo.

6.3.4. Densidad de trampas en la intercara

Se llama trampas de intercara o estados de intercara a aquellos niveles de energía que aparecen en la banda prohibida del semiconductor en la región que se encuentra en contacto con el aislante, Fig. 154 (a). Estos estados aparecen como consecuencia de la interrupción de la periodicidad de la red periódica en la superficie de un cristal (en nuestro caso el sustrato semiconductor). Al aplicar un potencial, las trampas de la intercara se mueven junto con la banda de valencia y la banda de conducción mientras el nivel de Fermi del semiconductor permanece fijo. Se da un cambio en el estado de intercara cuando éste atraviesa el nivel de Fermi. Los estados de intercara pueden cambiar su carga a neutra, positiva o negativa, dando lugar a una nueva contribución a la capacidad total del sistema. La contribución de estos estados a la capacidad se puede representar por un circuito como el de la Fig. 154 (b), donde C_O es la capacidad del

óxido medida en la zona de acumulación, C_D es la capacidad debida a la zona de vaciamiento y C_S y R_S son la capacitancia y la resistencia asociadas con las trampas de intercara, y son funciones del potencial de superficie. El producto C_SR_S se define como la vida media de las trampas de intercara, que determina el comportamiento con la frecuencia de las trampas de intercara. La nueva contribución a la capacidad total del sistema depende la frecuencia (Terman SSE (1962)) y su resultado sobre las medidas C-V consiste en deformar la característica ideal de la estructura MOS tal como se muestra en la Fig. 155.

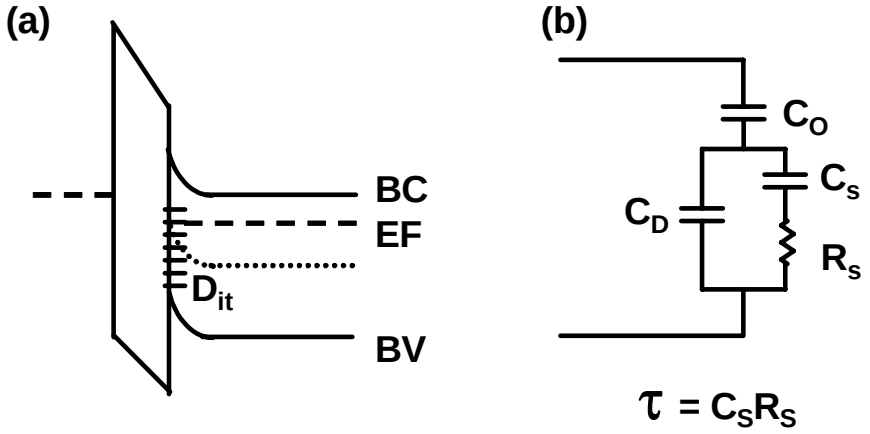


Fig. 154.- (a) Diagrama de bandas de la estructura MOS incluyendo estados de intercara (b) Circuito equivalente incluyendo el efecto de las trampas de intercara, donde C_S y R_S están asociadas con la densidad de trampas de intercara.

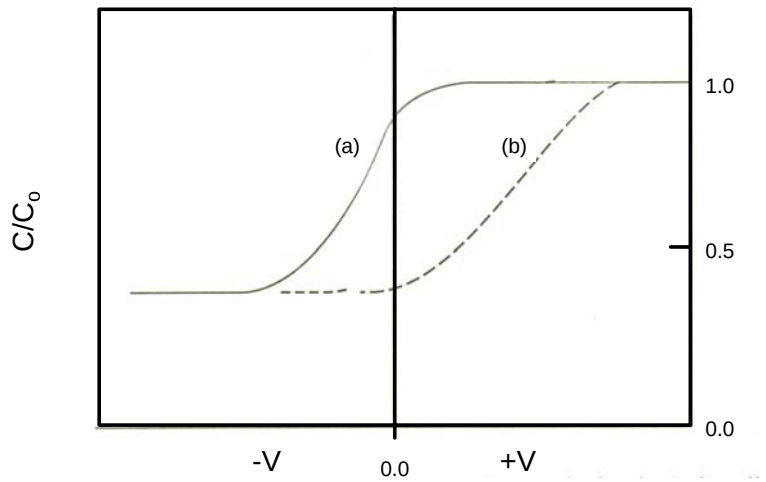


Fig. 155.- Representación de la deformación respecto al caso ideal en una medida de C-V debido a la ocupación de estados de intercara. (a) caso ideal (b) deformación.

Como ya hemos visto, la presencia de estados de intercara puede provocar el ensanchamiento de la zona de vaciamiento de las curvas C-V. En esta zona la relación entre C y V (Sze. "Semiconductor Devices. Physics and Technology" (1985)) viene dada por

$$C = C_O \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\kappa^2 V}{qN_D\varepsilon_S t^2}}}$$

donde C_O es la capacidad del óxido, κ es la permitividad del óxido, ε_S es la permitividad del semiconductor, N_D es la concentración de donadores en el semiconductor y t es el espesor de la capa de óxido. Si representamos $(1/C)^2$ frente a V deberemos obtener, entonces una recta cuya pendiente es

$$m = \frac{1}{C_O^2} \cdot \frac{2\kappa^2}{qN_D\varepsilon_S t^2}$$

Una disminución del valor de m con respecto al valor teórico indica un ensanchamiento de la característica C-V debido precisamente a la presencia de trampas en la intercara Si-aislante. Hemos analizado dos casos, en los que se alcanzaba el comportamiento CMOS. En otros casos, la presencia de trampas en la intercara es tan alta que no se produce el comportamiento CMOS y deja de tener sentido el cálculo de la pendiente. En el caso de una lámina de SiO_2, Fig. 156, la pendiente teórica del caso ideal sin estados de intercara es de 2.55 $x10^{-4}$ $pF^{-2}V^{-1}$, mientras el cálculo experimental resultó $1.48x10^{-4}$ $pF^{-2}V^{-1}$. En el segundo caso, un capa de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.05, Fig. 157, la pendiente teórica del caso ideal es de 2.02 $x10^{-4}$ $pF^{-2}V^{-1}$, mientras el valor obtenido a partir de la medida experimental fue de 1.59 $x10^{-4}$ $pF^{-2}V^{-1}$.

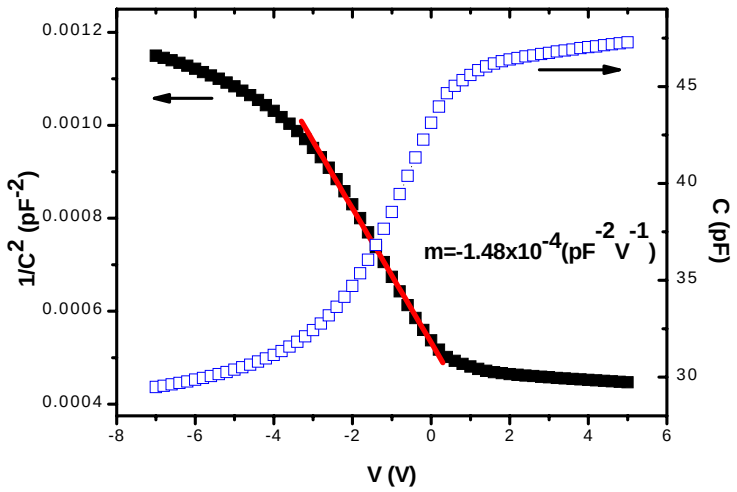


Fig. 156.- Representación C-V y $(1/C^2)$-V de una lámina de SiO_2 de 157 nm de espesor.

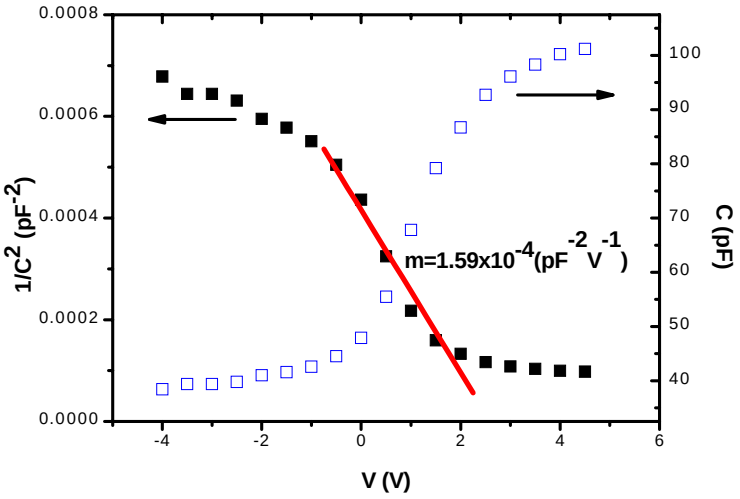


Fig. 157.- Representación C-V y ($1/C^2$)-V de una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.05 de 110 nm de espesor.

También se puede poner también de manifiesto la alta presencia de estados de intercara a través del cálculo del potencial umbral V_{th}. Éste se define como aquél potencial de puerta necesario para lograr una fuerte inversión en los portadores de carga del sustrato y podemos calcular su valor en una estructura MOS haciendo uso de la fórmula (Sze "Semiconductor Devices. Physics and Technology" (1985))

$$V_{th} = V_{FB} + V_o + \varphi_s(inv)$$

donde V_{FB} es el potencial de bandas planas, V_o es el potencial entre los extremos del óxido y $\varphi_s(inv)$ es la separación entre el potencial del nivel de Fermi intrínseco en la intercara óxido-semiconductor y la región profunda cuando se logra la fuerte inversión. Haciendo operaciones sobre esta ecuación llegamos a

$$V_{th} = V_{FB} - \frac{\sqrt{2\varepsilon_s q N_D}}{C_O} - 2\frac{KT}{q}\ln\left(\frac{N_D}{n_i}\right)$$

donde ε_s es la permitividad absoluta del semiconductor, N_D es la concentración de donadores en el semiconductor, C_o es la capacidad del sistema en la región de acumulación, q es la carga del electrón, K es la constante de Boltzman, T la temperatura de medida y n_i la densidad de portadores para el semiconductor intrínseco.

Puesto que todos los datos son conocidos en esta ecuación, podremos proceder al cálculo del V_{th} y compararlo con los resultados experimentales. Es conocido que a medida que aumenta la densidad de estados en la intercara el potencial umbral se desplaza a valores más bajos, puesto que al variar el potencial en la medida C-V se van

ocupando estados de intercara inicialmente vacíos, por lo que la curva se deforma, Fig. 155. Observamos en la gráfica de la Fig. 158 cómo para bajas concentraciones de Zr en las láminas, el valor de V_{th} experimental se aproxima más al valor teórico que para aquellas láminas de ZrO_2.

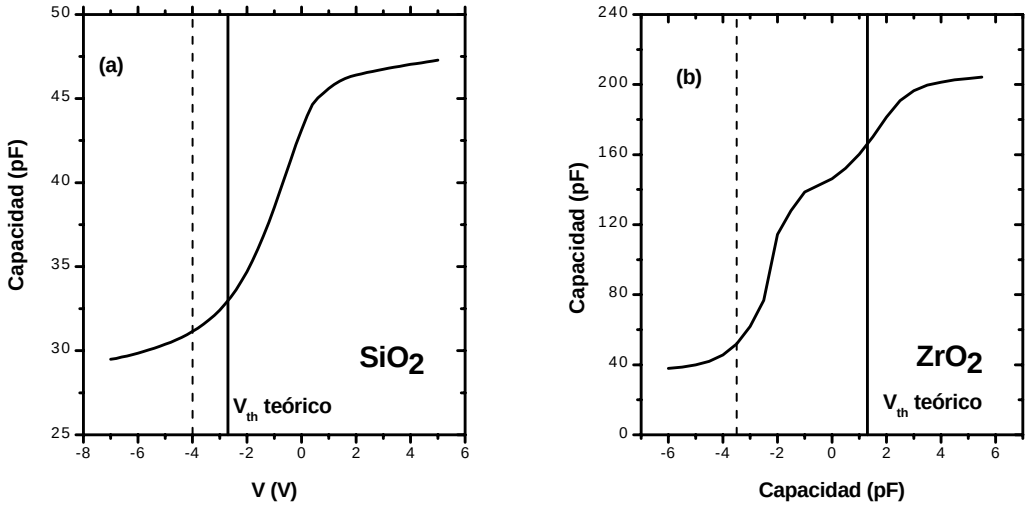


Fig. 158.- Representación de la curva C-V y el potencial umbral teórico para una lámina de (a) SiO_2 de 157 nm de espesor y (b) ZrO_2 de 126 nm de espesor. La línea continua representa el valor teórico del potencial de puerta y la línea discontinua una aproximación al valor experimental.

Existen diferentes métodos para medir la densidad de trampas de intercara D_{it}. En nuestro estudio hemos elegido un método que nos permite conocer de manera rápida y aproximada el valor de D_{it} a partir de una única medida de C-V teniendo en cuenta los valores de la conductancia (Hill SSE (1980), Carter APL (2003))

$$D_{it} = \frac{2}{q \cdot A} \cdot \frac{G_{m,\max} / \omega}{\left(\frac{G_{m,\max}}{\omega \cdot C_{ox}}\right)^2 + \left(1 - \frac{C_m}{C_{ox}}\right)^2}$$

donde $G_{m,max}$ es el máximo de la conductancia de conductancia cuando se mide ésta respecto al potencial de puerta V y respecto a la frecuencia de medida ω, C_m es la capacidad medida del sistema, C_{ox} es la capacidad de la lámina, q es la carga del electrón y A es el área del capacitor. En nuestro caso sólo se midió a 2 frecuencias distintas, por lo que se toma la frecuencia de 100 kHz como aquélla que ofrece el máximo de conductancia.

Para las láminas con x=0.00 y x=0.05, preparadas con mezcla de iones O_2^++Ar^+ de 400 eV de energía, la densidad de estados de intercara resultó ser del orden de 10^{11} $eV^{-1}cm^{-2}$. Ésta aumenta cuando x=0.20, pasando a ser del orden de 10^{13} $eV^{-1}cm^{-2}$. Esta

alta densidad influye sobre la forma de la curva C-V, alejándola del comportamiento del caso ideal, Fig. 159. La densidad de estados de intercara hallada por otros autores se encuentra entre 10^{11} y 10^{12} $cm^{-2}eV^{-1}$ (Uchida JNCS (1999), Chang APL (2001), Chatterjee TSF (2002), Cho APL (2002), Yu APA (2002), Chim JAP (2003), Harasek JVSTA (2003), Maiti SSE (2004), Niinistö JAP (2004), Wang JES (2005)). Finalmente, para las láminas con x=0.40 y 1.00 la causa del comportamiento tan alejado del ideal MOS en la zona de inversión, podría ser una extremadamente alta cantidad de estados de intercara. La capacitancia en el caso de x=1.00, Fig. 159 , queda modulada, no obstante, por el potencial de puerta debido a que la capacitancia adquiere un valor muy alto. Así, tendríamos que la densidad de estados de intercara aumenta a medida que aumenta la concentración x de Zr en las láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$. Este comportamiento lo justificamos teniendo en cuenta que estas trampas pueden proceder de impurezas y como hemos visto en el Capítulo 4, éstas aumentan cuando aumenta la concentración de ZrO_2 en las capas. Encontramos en la bibliografía algún caso en que la densidad de estados de intercara aumenta con la concentración de grupos -OH en la lámina (Uchida JNCS (1999)).

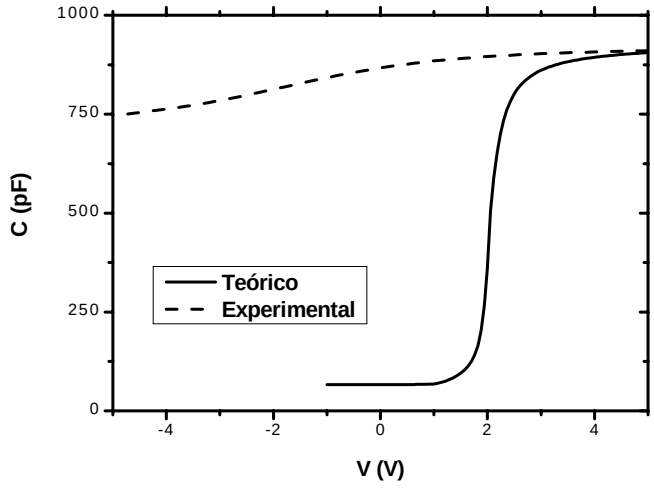


Fig. 159.- Representación de la curva C-V de una lámina de ZrO_2 de 47 nm de espesor.

Para láminas de ZrO_2 asistidas únicamente con iones Ar^+ durante su crecimiento, el número de estados de intercara se redujo de manera significativa. Podemos apreciar este resultado de manera cualitativa en la Fig. 160 .En el caso (a) el crecimiento de la lámina fue asistido con una mezcla de iones O_2^++Ar^+. Se puede apreciar cómo el comportamiento al variar el potencial de puerta aplicado se aleja del caso ideal, en el que habría una fuerte disminución de la capacidad total al entrar en la zona de inversión. En el caso (b) el crecimiento de la lámina fue asistido sólo con iones Ar^+. Ahora sí observamos una disminución significativa de la capacidad del sistema. El hombro que aparece en el espectro aproximadamente a -1.5 V, antes de alcanzar la zona de

inversión, se debe a una alta presencia de estados de intercara (Carter APL (2003)), que en cualquier caso es menor a la que teníamos en la lámina del caso (a). Otros autores (Harasek JVSTA (2003), Niinistö JAP (2004)) han conseguido reducir el número de estado de intercara de láminas delgadas de alto κ sometiendo las muestras a un tratamiento de recocido posterior al depósito. Esta vía de disminución de los estados de intercara no ha sido abordada en nuestro estudio.

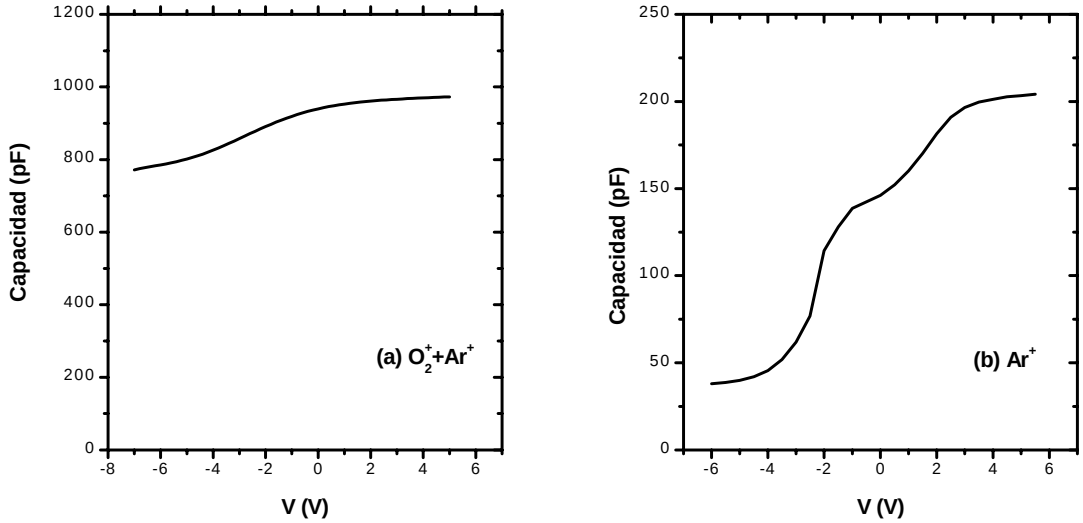


Fig. 160.- Medidas C-V de dos láminas de ZrO_2 asistidas en su crecimiento con iones de 400 eV de (a) O_2^++Ar^+ y (b) Ar^+, de 47 y 126 nm respectivamente.

Para finalizar el estudio de las características C-V podemos observar en la Fig. 152 que la diferencia en la zona de acumulación para medidas C-V a 100 kHz y 1 MHz es pequeña. Este hecho, unido a la leve diferencia al medir en circuito equivalente en serie o paralelo nos permite afirmar que las muestras tienen poca corriente de fuga, como se verá en el apartado siguiente.

6.4. Característica I-V de las películas

De la medida de la intensidad que atraviesa la muestra cuando aplicamos una diferencia de potencial entre el sustrato y el electrodo metálico (aluminio o platino), podemos obtener información sobre el campo de ruptura del dieléctrico y sobre las corrientes de fuga que se producen antes de dicha ruptura. Para convertir el potencial de puerta aplicado en campo eléctrico aplicado, bastará dividir el valor del potencial entre el espesor de la capa de aislante que estemos midiendo.

En la Fig. 161 y Fig. 162 se muestra un conjunto de medidas I-V para una serie representativa de muestras en escala lineal y logarítmica respectivamente. Podemos apreciar la diversidad de comportamientos según la distinta composición, espesor, etc.

de cada muestra, lo que nos da una idea del cuidado con el que debemos acometer el problema de extraer información de estas medidas. Para obtener la medida J-V a partir de la I-V dividiremos la corriente I (A) entre la superficie S del contacto metálico (=0.2 mm^2).

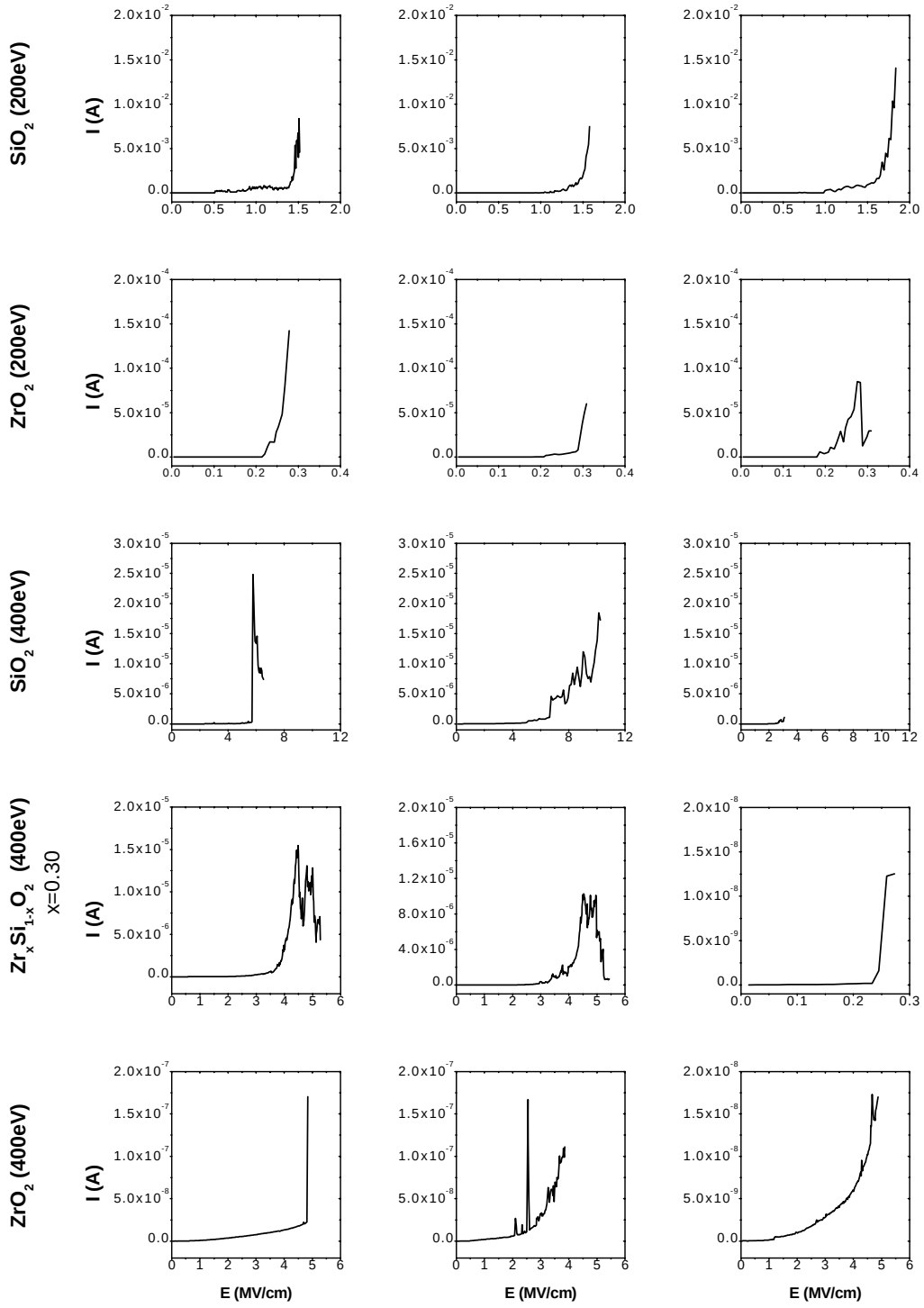


Fig. 161.- Representación de medidas I-V (escala lineal) sobre diferentes puntos de distintas muestras de $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

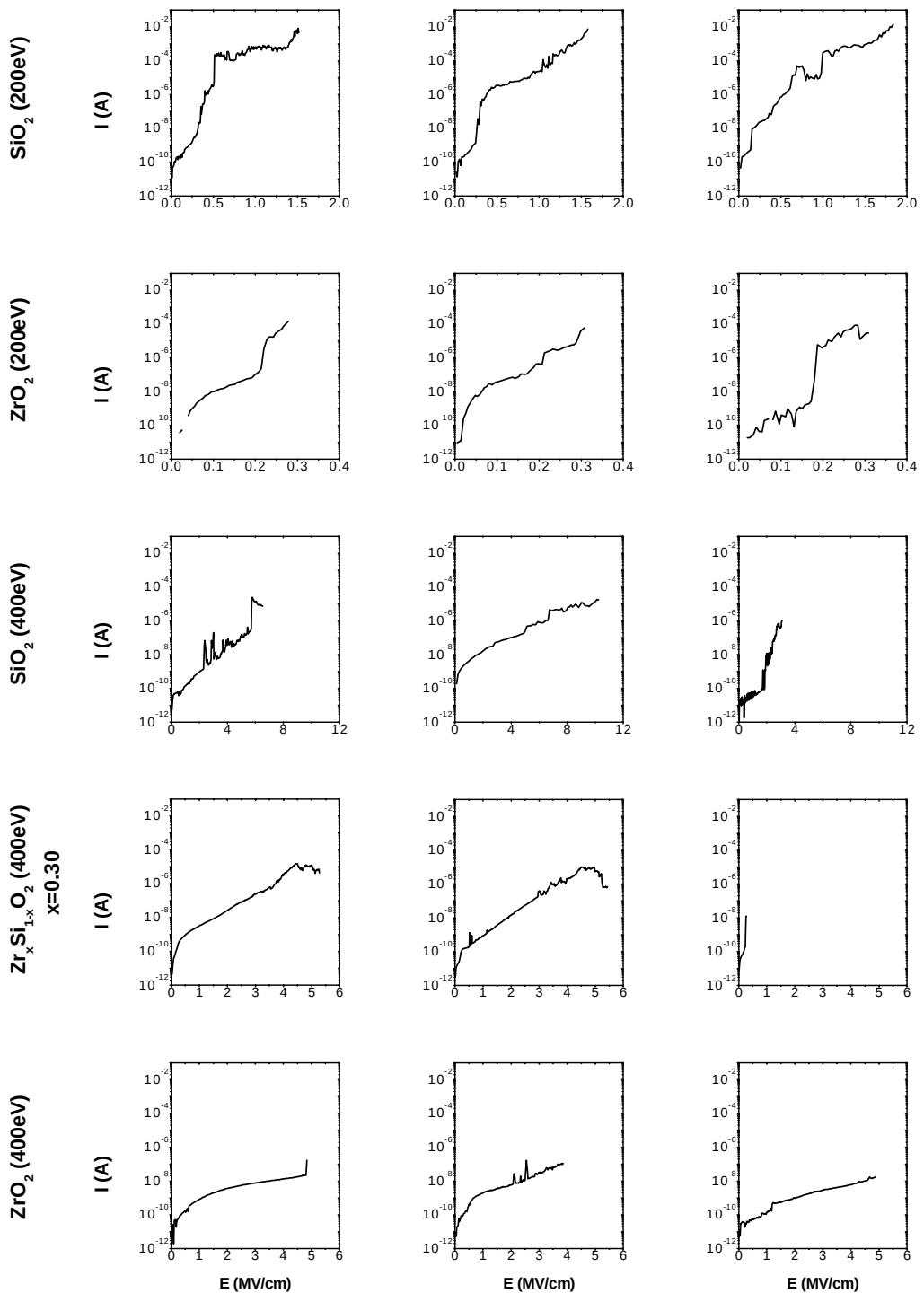


Fig. 162.- Representación de medidas I-V (escala logarítmica) sobre diferentes puntos de distintas muestras de $Zr_xSi_{1-x}O_2$.

6.4.1. Campo de ruptura dieléctrica de las capas $Zr_xSi_{1-x}O_2$

Se ha hecho necesario ajustar un criterio a la hora de determinar el campo de ruptura dieléctrica de las láminas. Antes de que se produzca dicha ruptura, las medidas J-V de un mismo punto son reproducibles, Fig. 163. Para estos valores bajos de campo aplicado, se produce conducción en la muestra, pero el proceso es siempre reversible. Estudiaremos estas corrientes de fuga en el apartado siguiente. Sin embargo, cuando la densidad de corriente que atraviesa la muestra supera un determinado valor umbral, se crean en la lámina caminos de conducción, alcanzándose altos valores de corriente cuando volvemos a aplicar campos pequeños, Fig. 164. Es por eso que el proceso de ruptura es irreversible. Generalmente, la medida alcanza este valor umbral de corriente de manera abrupta, produciéndose un salto de varios órdenes de magnitud en la medida de la densidad de corriente. En otras ocasiones, el crecimiento de la densidad de corriente no es tan pronunciado, sino que sólo supone el aumento de uno o dos órdenes de magnitud, Fig. 165. En todos los casos estudiados hemos observado que este valor umbral de densidad de corriente, después del cual no se recupera la reproducibilidad para bajos campos eléctricos aplicados, se encuentra entorno a 1 mA/cm^2. Además, las medidas de I-V varían si se realizan sobre puntos vírgenes o sobre puntos que ya han sido sometidos a medidas de C-V.

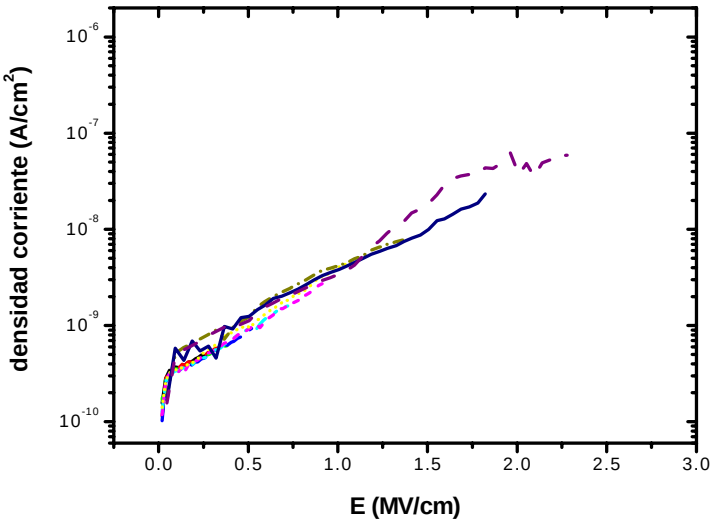


Fig. 163.- Reproducibilidad de la medida J-V para un mismo punto antes de alcanzar el campo de ruptura dieléctrica.

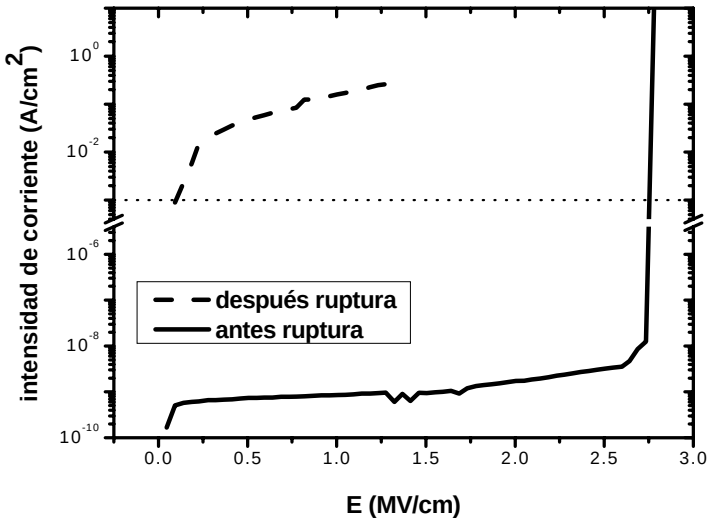


Fig. 164.- Medida J-V de un mismo punto antes y después de alcanzar el campo de ruptura dieléctrica.

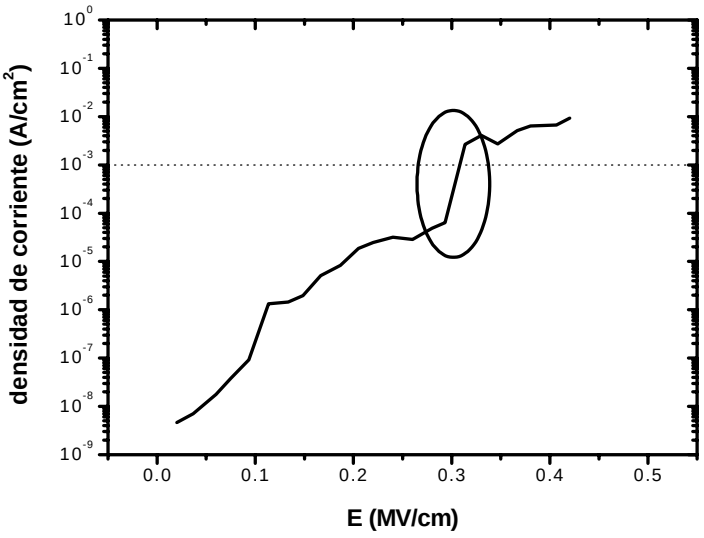


Fig. 165.- Medida J-V en la que se muestra un crecimiento de 2 órdenes de magnitud en la corriente en el momento de la ruptura dieléctrica.

La ruptura dieléctrica de un material es un proceso estocástico y se suele dividir en rupturas intrínsecas y rupturas extrínsecas (Verweij MJ (1996)). Los primeros tienen su origen en las propiedades inherentes del material bajo estudio, mientras que los segundos se deben a posibles defectos presentes en el material. Así, en un estudio estadístico de los procesos de ruptura, los valores más altos de campo de ruptura se asocian a las rupturas intrínsecas. De esta manera es frecuente observar un comportamiento bimodal en la cuantificación estadística de estos procesos. Una manera de poner en evidencia este tipo de comportamiento bimodal es a través de la representación estadística de Weidbull que consiste en representar ln(-ln(1-F)) frente al campo eléctrico aplicado, siendo F la probabilidad de ruptura dieléctrica por debajo de un valor dado de campo eléctrico. En este tipo de gráficas se observa un brusco

crecimiento en el eje de ordenadas para los valores en torno a los cuales se produce un mayor número de rupturas. Por el contrario, tendremos una región plana para aquel rango de valores en los que no se produce ruptura.

Para láminas cuyo crecimiento ha sido asistido con iones de 200 eV, el campo de ruptura E_{BD} es mucho menor que para aquéllas cuyo crecimiento fue asistido con iones con 400 eV de energía. En las primeras, las rupturas se producen siempre por debajo de 1.0 MV/cm, Fig. 166, en el caso de láminas de SiO_2 y por debajo de 0.4 MV/cm en el caso de láminas de ZrO_2, Fig. 167.

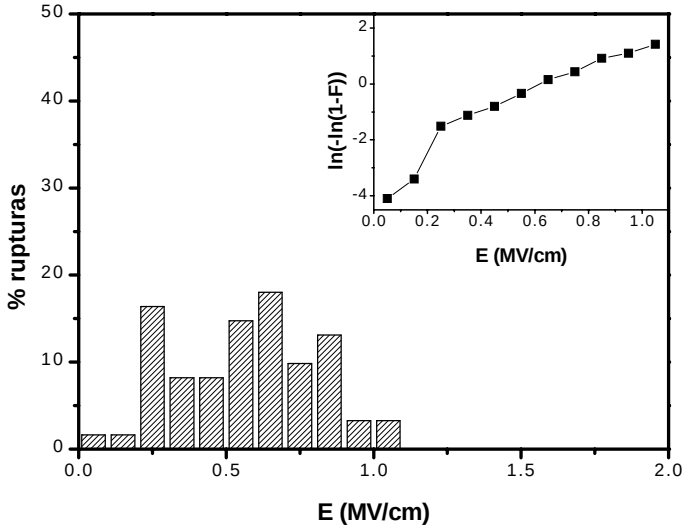


Fig. 166.- Distribución (%) y Weidbull del campo eléctrico de ruptura de una lámina de SiO_2 de 147 nm de espesor cuyo crecimiento fue asistido con iones con energía de 200 eV.

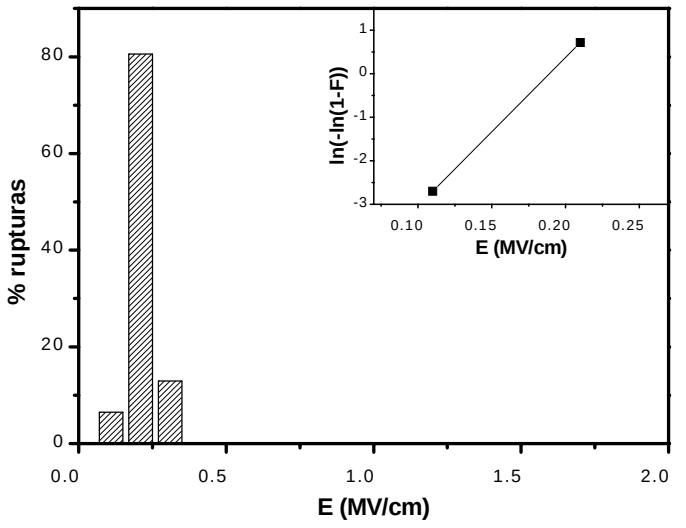


Fig. 167.- Distribución (%) y Weidbull del campo eléctrico de ruptura de una lámina de ZrO_2 de 145 nm de espesor cuyo crecimiento fue asistido con iones con energía de 200 eV.

En aquellas láminas en que el crecimiento fue asistido con iones de 400 eV de energía, el campo de ruptura de dieléctrico toma valores más altos. Para el caso de láminas de SiO_2 la mayor parte de las rupturas se producen entre 1.5 y 3.0 MV/cm, Fig. 168, si bien en algunos puntos se llegaron a alcanzar valores entre 9 y 12 MV/cm. Para el caso de láminas de ZrO_2 la distribución es más ancha, extendiéndose ésta de 2.0 a 5.0 MV/cm, Fig. 169, con puntos aislados en los que se lograron valores del campo de ruptura de 7 y 8 MV/cm.

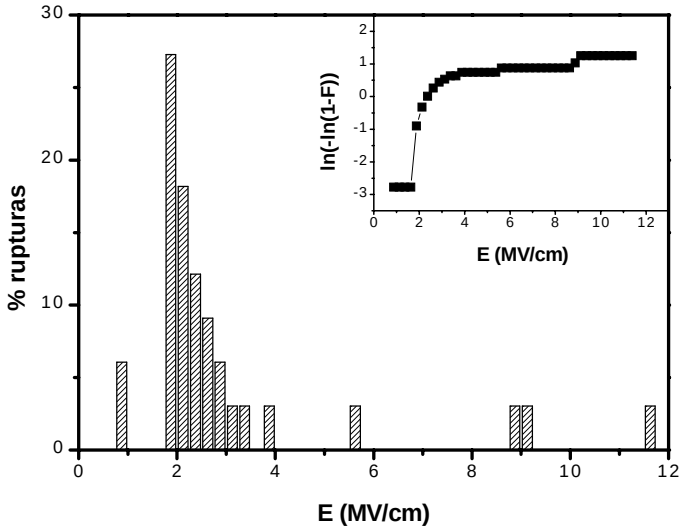


Fig. 168.- Distribución (%) y Weidbull del campo eléctrico de ruptura de una lámina de SiO_2 de 46 nm de espesor cuyo crecimiento fue asistido con iones con energía de 400 eV.

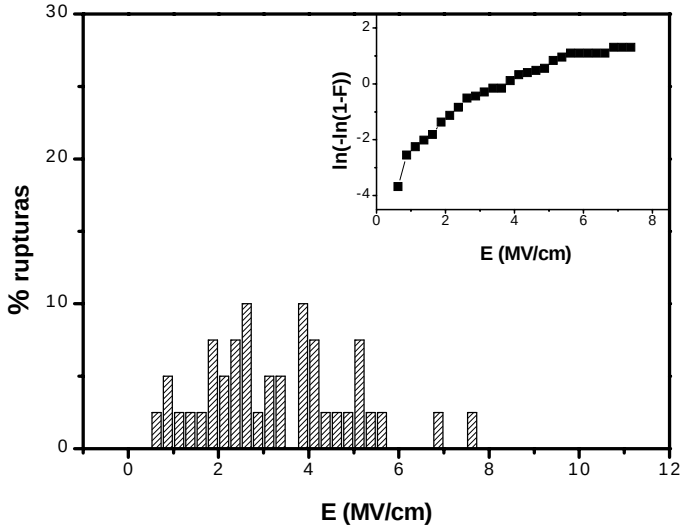


Fig. 169.- Distribución (%) y Weidbull del campo eléctrico de ruptura de una lámina de ZrO_2 de 47 nm de espesor cuyo crecimiento fue asistido con iones con energía de 400 eV.

Para una preparación con x=0.30, Fig. 170, obtenemos valores del campo eléctrico entre 5.5 y 8.5 MV/cm, además de las ya consabidas rupturas por debajo de 1 MV/cm. Para una lámina asistida en su crecimiento con iones con 400 eV y x=0.60, Fig. 171, tenemos un amplio número de rupturas por debajo de 1.0 MV/cm y luego una distribución de rupturas para valores mayores del campo eléctrico, entre 3.0 y 4.0 MV/cm.

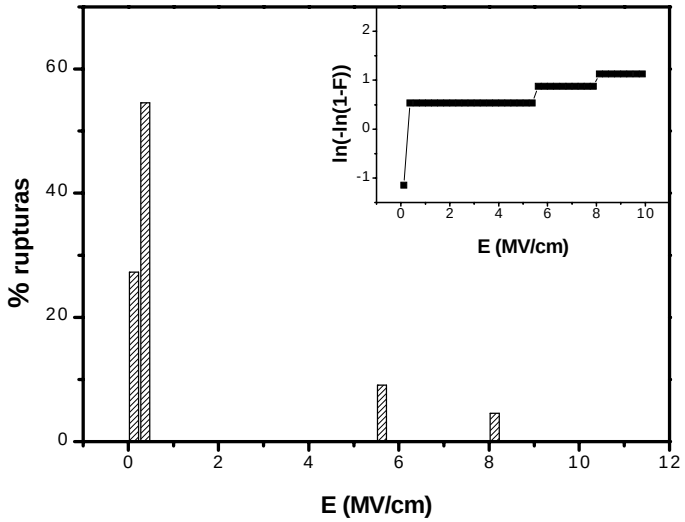


Fig. 170.- Distribución (%) y Weidbull del campo eléctrico de ruptura de una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.30 de 368 nm de espesor cuyo crecimiento fue asistido con iones con energía de 400 eV.

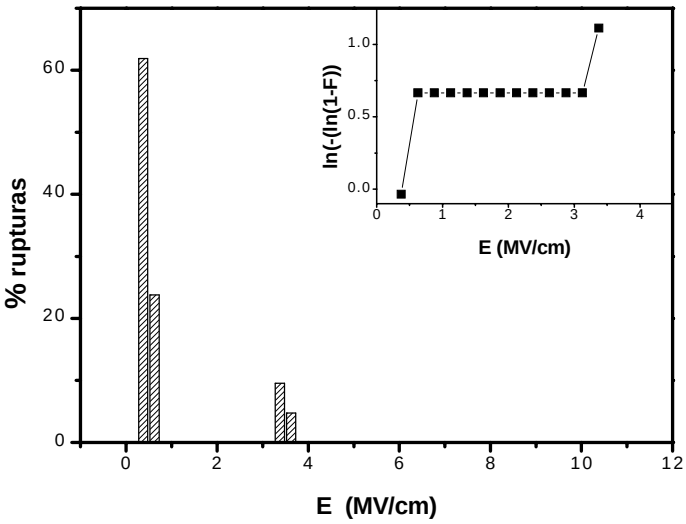


Fig. 171.- Distribución (%) y Weidbull del campo eléctrico de ruptura de una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.60 de 235 nm de espesor cuyo crecimiento fue asistido con iones con energía de 400 eV.

Si tomamos tan sólo los valores de ruptura intrínseca (los más altos) podemos comprobar cómo este parámetro disminuye a medida que aumenta la cantidad de Zr en las láminas delgadas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$. Los valores obtenidos se pueden observar en la Fig. 172 y en el caso de los extremos se ajustan bien a los valores que aparecen en la literatura. Éstos varían entre los 3-4 MV/cm para el ZrO_2 (Kuo TSF (2002), Shappir IEEE TED (1986)) y 6-10 para el SiO_2 (Kuo TSF (2002), Mandracci TSF (2003)). No obstante, resulta complicado establecer una comparación precisa pues existen distintos criterios para tomar un valor de campo de ruptura de dieléctrico.

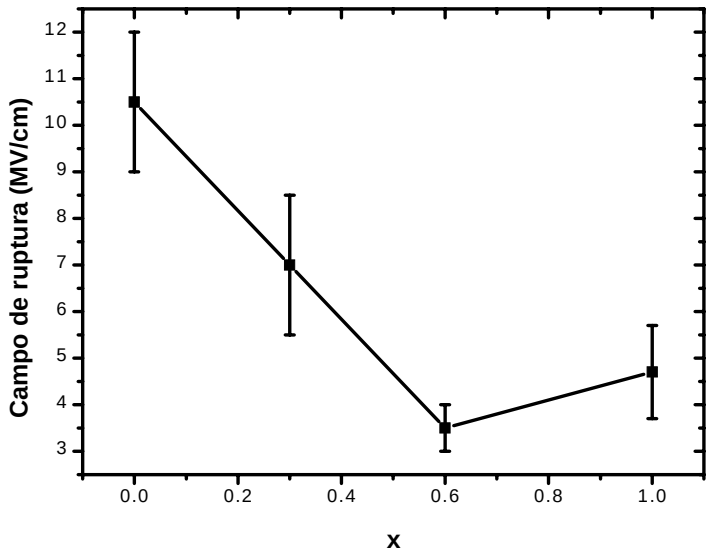


Fig. 172.- Representación del campo de ruptura dieléctrica frente a la concentración x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$ de láminas delgadas cuyo crecimiento fue asistido con iones de 400 eV de energía. La línea continua de la gráfica sólo es una guía visual para el lector.

6.4.2. Corrientes de fuga

Las medidas de I-V realizadas sobre diferentes láminas corroboraron que la densidad de corrientes de fuga es muy baja. Para las láminas de SiO_2 de 33 y 46 nm, la corriente de fuga medida para un campo eléctrico aplicado de 1 MV/cm resultó ser del orden de 10^{-8} A/cm^2. La corriente obtenida en estas mismas condiciones para una lámina de ZrO_2 de 46 nm resultó del orden de 10^{-7} A/cm^2, Fig. 173. Esto nos lleva a afirmar que las láminas de ZrO_2 sintetizadas con un espesor de óxido equivalente entre 3 y 4 veces menor que el de láminas de SiO_2 muestran corrientes de fuga sólo un orden de magnitud mayor que las primeras.

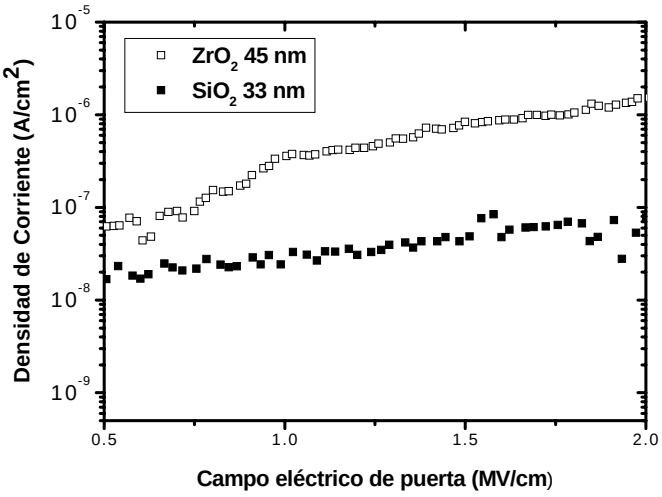


Fig. 173.- Corriente de fuga frente al campo eléctrico aplicado para una lámina de SiO_2 de 33 nm (EOT =33 nm) de espesor y una lámina de ZrO_2 de 47 nm de espesor (EOT =12 nm).

Para la lamina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.60 de 235 nm la corriente de fuga resultó ser ~10^{-9} A/cm^2. Podemos comparar este valor con el obtenido para la lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.05 de 110 nm puesto que el espesor de óxido equivalente de ambas es muy similar (96 y 105 nm respectivamente). Los resultados los podemos ver en la Fig. 174. La corriente de fuga de la primera resulta un orden de magnitud mayor que el de la segunda. Este resultado es inesperado puesto que aunque los valores son bajos, esperábamos que en el caso de láminas con igual espesor de óxido equivalente, mostrase menor corriente de fuga la de mayor espesor físico. Sin embargo, esta lámina es la que contiene una mayor cantidad de Zr, y por tanto, como vimos en el Capítulo 4, la cantidad de impurezas de C, H y O en forma de grupos carboxílicos en ésta debe ser mayor. Entonces, los diferentes enlaces y trampas provocadas por la presencia de impurezas de C, H y O en forma de grupos carboxílicos deben dar lugar a caminos de menor resistencia por los que se produce la corriente de fuga.

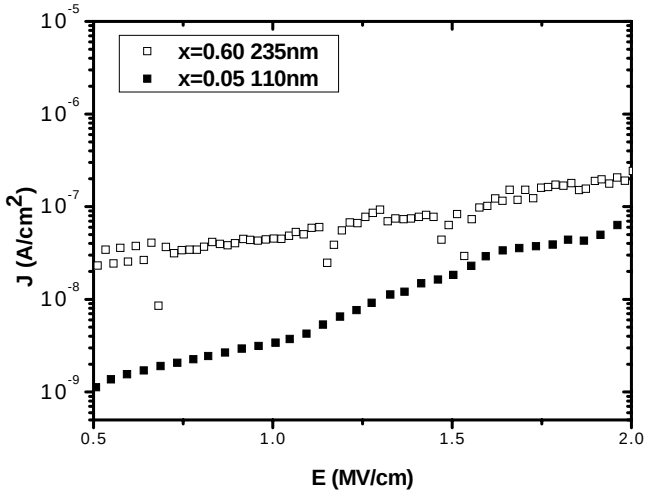


Fig. 174.- Corriente de fuga frente al campo eléctrico aplicado para una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.60 de 232 nm de espesor (EOT =118 nm) y una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.05 de 110 nm de espesor (EOT =96 nm).

Para láminas delgadas de materiales dieléctricos se describen distintos mecanismos de conducción como responsables de las corrientes de fuga que aparecen al aplicar un potencial entre el semiconductor y el metal en una estructura MIS. Estos mecanismos incluyen emisión Schottky, emisión Poole-Frenkel, efecto túnel Fowler-Nordheim o efecto túnel directo. Debido a que el espesor de nuestras láminas es lo suficientemente alto (>30nm), podremos pensar que no se van a producir los mecanismos que implican el efecto túnel directo y podemos considerar que los mecanismos predominantes sean emisión Schottky y emisión Poole-Frenkel, ambos de emisión termoiónica asistida por el campo eléctrico.

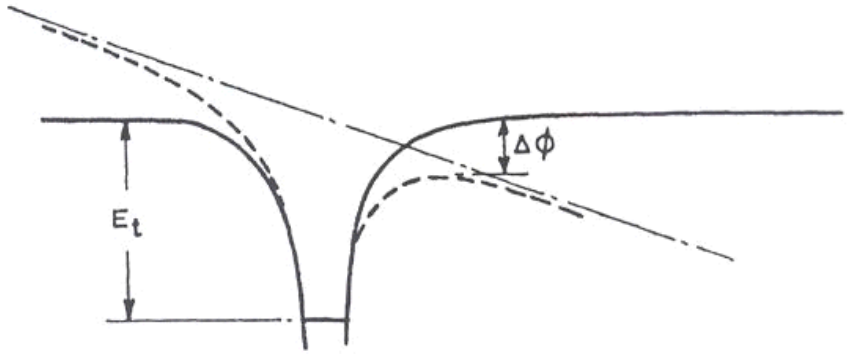


Fig. 175.- Representación del mecanismo del efecto Poole-Frenkel. La línea sólida representa la barrera coulombiana en ausencia de campo. La línea discontinua muestra el efecto del campo eléctrico sobre la barrera. La línea rayada y de puntos es proporcional al campo eléctrico.

La emisión Schottky se produce como consecuencia de la atenuación de la barrera coulombiana entre el metal y el aislante al aplicar un campo eléctrico. Por eso se dice que este efecto está limitado por el electrodo. En el caso de la emisión Schottky podremos escribir la expresión que determina la densidad de corriente que atraviesa la lámina como (Zhang JAP (2000))

$$J = A^* T^2 \exp\left[\frac{-q\left(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\kappa\varepsilon_0}\right)}{KT}\right]$$

donde A^* es la constante de Richardson, J es la densidad de corriente, ε_0 es la permitividad del vacío, κ es la permitividad, E es el campo eléctrico, q es la carga del electrón, K es la constante de Boltzman y T la temperatura de medida.

La emisión Poole-Frenkel se produce como consecuencia de la atenuación de la barrera coulombiana de una trampa en el interior del aislante al aplicar un campo eléctrico, Fig. 175. Por eso se dice que este efecto está limitado por el aislante. En el

caso de la emisión Poole-Frenkel podremos escribir la expresión que determina la densidad de corriente que atraviesa la lámina como (Zhang JAP (2000))

$$J = qN_C E\mu \exp\left[\frac{-q\phi_t}{KT} + \frac{q\sqrt{qE/4\pi\kappa\varepsilon_0}}{rKT}\right]$$

donde μ es la movilidad electrónica, N_c=2(2πm*KT/h^2) es la densidad efectiva de electrones en la banda de conducción, m_0 es la masa del electrón libre y m^* es la masa efectiva del electrón y h es la constante de Planck. El factor r toma valores entre 1 y 2 según la posición del nivel de Fermi (Yeargan JAP (1968)). Si r toma el valor 1 el mecanismo de conducción es denominado efecto Poole-Frenkel normal. Si el aislante contiene un número de trampas no despreciable, entonces r toma el valor 2 y al mecanismo se le denomina conducción Poole-Frenkel modificada.

Se ha determinado la permitividad dieléctrica consistente con cada uno de los mecanismos de conducción descritos (Schottky y Poole-Frenkel), mediante ajuste por mínimos cuadrados a una recta. En el caso del mecanismo Poole-Frenkel representamos ln(J/E) frente a E$^{1/2}$ y la permitividad se obtiene como

$$\kappa_{PF} = \left(\frac{q\sqrt{q/\pi\varepsilon_0}}{rKT}\cdot\frac{1}{m_{PF}}\right)^2$$

donde m_{PF} es la pendiente de la recta que ajusta por mínimos cuadrados a la representación ln(J/E) frente a E$^{1/2}$. Si para el ajuste hemos tomado el campo eléctrico aplicado en (V/m) y r=2 (mayor nivel de desordenamiento posible), la expresión se reduce a

$$\kappa_{PF} = 2.15\cdot\frac{1}{m_{PF}^2}$$

En el caso del mecanismo Schottky representamos ln(J) frente a E$^{1/2}$ y la permitividad se obtiene como

$$\kappa_{Sch} = \left(\frac{q\sqrt{q/4\pi\varepsilon_0}}{KT}\cdot\frac{1}{m_{Sch}}\right)^2$$

donde m_{Sch} es la pendiente de la recta que ajusta por mínimos cuadrados a la representación ln(J) frente a E$^{1/2}$. Si para el ajuste hemos tomado el campo eléctrico aplicado en (V/m), la expresión se reduce a

$$\kappa_{Sch} = 2.15 \cdot \frac{1}{m_{Sch}^2}$$

A continuación se han comparado los resultados con los obtenidos previamente a través de la caracterización C-V, de manera que aquéllos que estén de acuerdo con la caracterización previa C-V identifican el mecanismo de conducción responsable de la característica J-V.

La Fig. 176 muestra un ejemplo de ajuste por mínimos cuadrado de la representación de ln(J/E) frente a $E^{1/2}$ de dos láminas con distintos valores de x preparadas con iones de 400 eV. Este ajuste sirve para comprobar si es tipo Poole-Frenkel el mecanismo de conducción para el rango de valores de campo de puerta aplicado (2.0-4.0 MV/cm). En la Fig. 177 se muestra un ejemplo de ajuste por mínimos cuadrado de la representación de ln(J) frente a $E^{1/2}$ de una láminas preparada con iones de 400 eV y x=0.60. Se utiliza este ajuste para comprobar si es tipo Schottky el mecanismo de conducción para el rango de valores de campo de puerta aplicado (0.2-0.4 MV/cm)

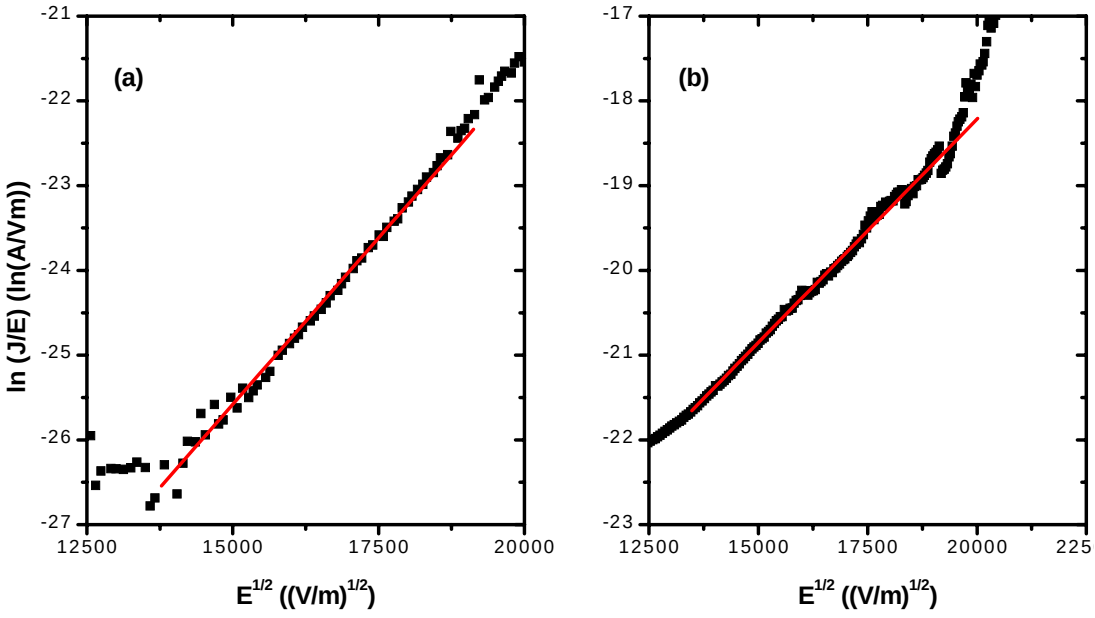


Fig. 176.- Representación del ajuste de ln(J/E) frente a $(E)^{1/2}$ (a) entre 2.2 y 3.9 MV/cm de campo de puerta aplicado, para una lámina de SiO_2 de 33 nm de espesor y (b) entre 2.0 y 3.8 MV/cm de campo de puerta aplicado, para una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.30 de 368 nm de espesor.

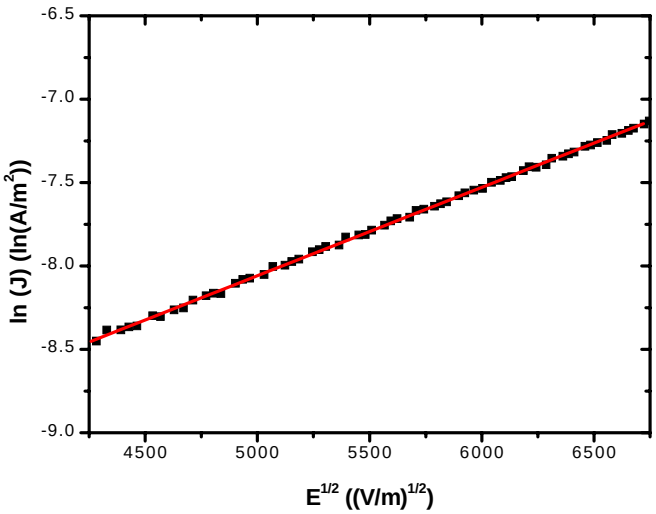


Fig. 177.- Representación de ln(J) frente a $(E)^{1/2}$ entre 0.2 y 0.4 MV/cm de campo de puerta aplicado, para una lámina de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con x=0.60 de 232 nm de espesor.

En la Tabla 4 y Tabla 5se muestran los valores de permitividad obtenidos a partir del ajuste a mecanismo de conducción (para campos de puerta aplicado de 1.0-4.0 MV/cm y 0.2-0.5 MV/cm) para varias láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas con iones de 400 eV de energía. En el rango de 1.0 a 4.0 MV/cm se puede observar la tendencia creciente de la permitividad relativa a medida que aumenta la concentración de Zr en las láminas. Además, estos valores se ajustan bien a los valores de permitividad obtenidos de las medidas de C-V, si bien la dispersión de la medida es bastante mayor para el caso del mecanismo de conducción. Los valores obtenidos por el ajuste de Schottky resultan muy alejados de los hallados con las medidas de C-V, por lo que concluiremos que en la región de campos aplicados, el mecanismo de conducción en las capas es de tipo Poole-Frenkel. En el rango 0.2-0.5 MV/cm se muestra cómo el mecanismo de conducción Schottky es el que ofrece un valor de la permitividad más próximo al calculado con las medidas C-V. Diremos, entonces, que el mecanismo de conducción es de tipo Schottky cuando el campo aplicado es pequeño (<1.0 MV/cm) y pasa a ser de tipo Poole-Frenkel cuando el campo aplicado es mayor (>1.0 MV/cm). Resultado similares ya habían sido descritos por otros autores para láminas aislantes delgadas (Zhang JAP (2000), Chang APL (2001), Maiti SSE (2004)).

1.0-4.0 MV/cm			
x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$	**k (C-V)**	**k (I-V, Poole-Frenkel)**	**k (I-V, Schottky)**
0.00	3.8	3.3-3.5	2.5-2.6
0.30	8.3	6.0-9.3	4.5-5.7
0.60	8.9	7.2-11.2	5.4-6.6
1.00	18.6	14.3-22.8	7.0-9.1

Tabla 4.- Representación de la permitividad de distintas láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$, preparadas a 400 eV, calculada a partir del ajuste de las medidas J-V a diferentes mecanismos de conducción.

0.2-0.5 MV/cm			
x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$	**k (C-V)**	**k (I-V, Poole-Frenkel)**	**k (I-V, Schottky)**
0.60	7.9	3.8-22.4	6.6-8.4

Tabla 5.- Representación de la permitividad de distintas láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$, preparadas a 400 eV, calculada a partir del ajuste de las medidas J-V a diferentes mecanismos de conducción

6.5. Resumen de resultados

En las muestras de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas se da un aumento de la permitividad a medida que aumenta la concentración x de Zr. Este crecimiento no es lineal con x, ya que es más rápido cuando $x<0.5$. El rápido crecimiento inicial de la permitividad se ajusta a los trabajos publicados por otros autores y se explica por los enlaces químicos que se producen en la lámina para bajas concentraciones del metal reportados previamente por Wilk (Wilk APL 76 (2000), Wilk JAP 87 (2000)) y la descripción teórica de Luckovsky (Lucovsky APL 77 (2000)).

La permitividad κ de las láminas preparadas aumenta a medida que disminuye la concentración de impurezas, ya que a medida que disminuye la concentración de Zr en las láminas los valores de la permitividad calculados se encuentran más próximos a aquéllos más altos reportados en la literatura. Recordemos, Capítulo 4, que mientras menor es la concentración de Zr en las capas y menor es la concentración de iones Ar^+ en el bombardeo, menor es también la concentración de impurezas en forma de grupos carboxílicos y/o hidroxilo.

Los valores más altos de Q_{eff}, densidad de carga en el aislante, se dan en láminas de ZrO_2. Esta alta presencia de carga se podría asociar con la alta presencia de impurezas de C, H y O en forma de grupos carboxílicos en las láminas de ZrO_2. También los estados de intercara aumentan de la misma manera y lo asignamos a las mismas causas. El comportamiento no capacitivo de las láminas con mayor concentración de Zr se puede deber a una concentración inusualmente alta de los estados de intercara que se forman en la intercara Si/aislante. Debido a la presencia de estos estados se acumula una alta cantidad de carga positiva en la intercara que apantalla el campo eléctrico en el semiconductor y evita el comportamiento habitual en la zona de inversión. El comportamiento no capacitivo se da, en nuestro caso, para algunas de las láminas con $x>0.20$.

Para láminas con EOT similares, la corriente de fuga resulta mayor para aquélla con mayor concentración de Zr. Esto se puede deber a que las capas con mayor

concentración de Zr, a pesar de tener un mayor espesor físico, contienen una mayor cantidad de impurezas en forma de grupos carboxílicos y/o hidroxilo.

El mecanismo de conducción de las láminas sintetizadas es de tipo Schottky para valores bajos del campo eléctrico de puerta aplicado, (<1MV/cm) aproximadamente, y tipo Poole-Frenkel para valores mayores (>1MV/cm).

El campo de ruptura dieléctrica disminuye con el contenido en Zr desde valores de 10.5 MV/cm para SiO_2 hasta 3.5 MV/cm para x=0.6 aumentando luego a 4.5 MV/cm para ZrO_2. Sin embargo, el principal mecanismo de ruptura dieléctrica es extrínseco debido a defectos. Pensamos que el alto número de rupturas debidas a defectos en el material se deben a la alta concentración de C y H, provenientes de grupos carboxilo y/o grupos hidroxilo, tratada en el Capítulo 4.

CAPÍTULO 7

RESUMEN DE LOGROS OBTENIDOS

7.1. Técnicas experimentales

Se han puesto a punto el equipo y las condiciones experimentales necesarias para la síntesis de capas delgadas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ mediante IBICVD. En esta línea se ha preparado un amplio conjunto de muestras de diferentes espesores y composiciones, variando la relación de iones O_2^+ y Ar^+ que asisten el crecimiento y la energía de estos. Variando la presión parcial de lo los gases precursores que introducimos en la cámara hemos logrado sintetizar láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ con distintos espesores y valores de x desde 0.00 hasta 1.00.

Se ha optimizado el equipo y las condiciones experimentales necesarias para realizar medidas de la concentración de H en láminas delgadas mediante la técnica ERDA. Se han enfrentado estos resultados a los obtenidos por NRA y se ha comprobado la concordancia de los dos métodos (F.J. Ferrer Resumen de las comunicaciones de la XXIX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química. ISBN 84-688-2573-5).

Se ha puesto a punto en nuestro laboratorio el equipo y las condiciones experimentales necesarias para realizar medidas dieléctricas en láminas delgadas. Así, hemos podido realizar medidas C-V e I-V que nos permiten estudiar la permitividad, campo de ruptura dieléctrica y mecanismos de conducción.

7.2. Capas finas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ preparadas por IBICVD a temperatura ambiente

7.2.1. Caracterización morfológica, elemental y química

En lo relativo a la morfología de las muestras, el estudio de las imágenes de SEM y AFM nos revela que todas las láminas sintetizadas han resultado ser lisas y amorfas, como era de esperar para muestras sintetizadas por IBICVD. Se puede apreciar también por SEM la presencia de glóbulos en las láminas cuando en estas aumenta la concentración de Zr. Ni en las imágenes SEM ni en la espectroscopia FTIR se pone de manifiesto la presencia de fases cristalinas.

La densidad de las muestras crecidas con iones de 400 eV varía desde 2.48-2.71 g/cm^3 para el SiO_2 puro hasta 4.33 y 4.86 g/cm^3 para el ZrO_2 puro. Los valores de densidad se hayan próximos a los másicos para el SiO_2 y no así para el ZrO_2. Para

muestras asistidas en su crecimiento con iones de energía 200 eV la densidad resultó siempre menor que para aquellas sintetizadas utilizando iones de 400 eV.

La presencia de enlaces Si-O-Zr que deducimos por la espectroscopia FTIR nos hace pensar que en las láminas existe una única fase. Podemos concluir que las láminas sintetizadas a temperatura ambiente no tienen segregación de fases ni antes ni después de someterlas al tratamiento térmico de 300ºC en atmósfera de aire.

La concentración de impurezas de C, H y O en exceso aumentan en las láminas sintetizadas a medida que aumenta la concentración x de Zr en las mismas. Para láminas puras de SiO_2 el cociente O/Si varía entre 2.0 y 2.1, la concentración de C entre 0.3-0.6 %at y la de H entre 7.0-9.0 %at Para láminas puras de ZrO_2 el cociente O/Zr varía entre 2.0 y 2.2, la concentración de C entre 1.0-9.0 %at y la de H entre 12.0-21.0 %at El cociente O/(Zr+Si) no muestra una disminución clara con el aumento de la energía de los iones que asisten el crecimiento de las láminas, mientras que el C y el H sí lo hacen. Hemos observado una cierta correlación entre el O en exceso en las láminas y la concentración de C y H. También comprobamos cómo al bajar la presión parcial del precursor de Zr disminuye la concentración de C y H en las muestras. Todos estos factores nos llevan a pensar que la presencia de estos elementos (C y H) en las láminas, junto con el exceso de O, se debe a la oxidación incompleta de radicales libres procedentes del precursor ZTB. Estas impurezas se encuentran en forma de grupos carboxílico y/o hidroxilo.

Cuando sometemos a las láminas a un proceso de recocido a una temperatura de 300ºC durante 300 minutos, obtenemos una variación del cociente O/(Zr+Si) y de la concentración tanto de C como de H. El primero, disminuye en todas las muestras hasta situarse en un valor entorno a 2. La concentración de C y H disminuye igualmente y para muestras asistidas en su crecimiento con mezcla de iones O_2^++Ar^+ (Ar^+>>). La concentración de C es menor que 2 %at para cualquier valor de x y la concentración de H es menor que el 14 %at para cualquier valor de x, y menor que 10 %at cuando $x<0.20$.

Se ha logrado disminuir la presencia de impurezas mediante dos vías: añadiendo Ar al gas de bombardeo, o calentando las capas a posteriori a 300 ºC durante 300 minutos.

Cuando el crecimiento se realiza con una mezcla de iones tal que la relación de presiones parciales de los gases Ar y O_2 es mayor que 5 (Ar>>), disminuye el valor del cociente O/(Zr+Si) y la concentración de C y H en las láminas. Además, aparece Ar implantado uniformemente en profundidad y con concentraciones menores del 2% para

el SiO_2 y de hasta un 3% para el caso del ZrO_2. Para el caso de láminas con composición intermedia la concentración de Ar resultó igual o menor al 2%.

Las láminas de $Zr_xSi_{1-x}O_2$ crecidas tienen concentración elemental homogénea en profundidad.

7.2.2. Caracterización óptica

Hemos calculado el índice de refracción entre 1 y 5 eV sobre distintos sustratos y hemos comprobado el buen acuerdo entre ambas medidas. El índice de refracción aumenta a medida que aumenta la concentración de Zr en las láminas desde n=1.44 para una lámina de SiO_2 puro hasta n=2.10 para una lámina de ZrO_2 puro.

Para láminas con la misma concentración de Zr, tiene mayor índice de refracción aquella lámina asistida en su crecimiento con una mayor cantidad de iones Ar^+.

El índice de refracción de láminas asistidas con iones de 400 eV es mayor que el de aquellas asistidas con iones de 200 eV. Estas diferencias se acentúan a medida que aumenta la concentración de Zr en las láminas y pensamos que esta desviación se debe a una mayor presencia de de impurezas de C, H y O en forma de grupos carboxílicos en las láminas y al descenso de la densidad.

Al someter las láminas a un recocido de 300 ºC durante 300 minutos en atmósfera de aire, el índice de refracción aumenta, siendo mayor este efecto para láminas con una mayor concentración de Zr. Asociamos este incremento a la compactación que se produce en las láminas como consecuencia de la eliminación parcial de de impurezas de C, H y O en forma de grupos carboxílicos en las láminas. No se aprecia claramente una continuidad en este efecto en láminas sometidas a un recocido de 500 ºC.

Cuando las láminas asistidas en su crecimiento con iones de 200 eV de energía son sometidas a un recocido de 300 ºC, aumenta su índice de refracción, alcanzando valores próximos a los de aquéllas que fueron asistidas en con iones de 400 eV y que no recibieron tratamiento de recocido.

Para láminas asistidas con iones de 400 eV, a medida que aumenta la concentración de Zr, el índice de refracción se aleja de aquél predicho para una interpolación lineal entre los valores de índice de refracción correspondientes a SiO_2 y

ZrO_2. El comportamiento del índice de refracción frente a la concentración x en $Zr_xSi_{1-x}O_2$ se aleja de la linealidad y de las aproximaciones propuestas para el índice de refracción de láminas formadas por dos componentes A y B, si bien estas teorías no se refieren exactamente al índice de refracción de un nuevo material compuesto. En nuestro caso, sintetizamos un nuevo material sin segregación de fases, por lo que esta podría ser la causa del no ajuste a las teorías de medio efectivo.

La polarizabilidad de las láminas se comporta de manera similar al parámetro Auger del Si cuando aumentamos la concentración de Zr en las láminas sintetizadas.

Los resultados calculados del valor de la banda de energía prohibida por REELS y transmisión UV-vis coinciden y se encuentran entre 9.0 eV, para el SiO_2, y 5.1 eV para el ZrO_2. Es destacable el brusco descenso que sufre la banda de energía prohibida cuando en la mezcla $Zr_xSi_{1-x}O_2$ se introduce una pequeña cantidad de Zr. En nuestro caso, pasamos de 9.0 eV para una lámina de SiO_2 a 6.1 eV para una lámina con x=0.15.

Se ha observado un descenso en el valor de la energía de banda prohibida para láminas asistidas con iones de 400 eV (con respecto al de aquellas asistidas en su crecimiento con iones de 200 eV) y al someter las láminas a un recocido de 300 ºC durante 300 minutos (con respecto al de aquellas que no fueron calentadas). Asociamos el descenso a una menor concentración de grupos carboxílicos y/o hidroxilo en las láminas.

Para calcular el índice de refracción y el coeficiente de extinción en el rango de 5 a 90 V a partir de los datos de los espectros REELS hemos hecho uso de un nuevo programa informático. Hemos estudiado cuál es el mejor rango en el que podemos tomar los valores necesarios para la normalización y cálculo de n y k. Como resultado, podemos afirmar que esta normalización la debemos realizar en una región del espectro en la que no haya comenzado aún un brusco ascenso del índice de refracción.

7.2.3. Caracterización eléctrica

En general, hemos observado comportamiento capacitivo en las láminas sintetizadas. En algunas capas con una mayor concentración de Zr, no se da el comportamiento capacitivo, pudiendo deberse este hecho a una concentración alta de los estados de intercara que se forman en la intercara Si/aislante.

Hemos obtenido valores de la permitividad entre 3.8, para el SiO_2, y 19.8, para el ZrO_2. Los resultados muestran buen acuerdo con el logrado por otros autores para láminas delgadas, aunque podríamos decir que se alejan más de los teóricos a medida que aumenta la concentración de Zr en las láminas.

Los valores más altos de densidad de carga en el aislante, y de estados de intercara se dan en láminas de ZrO_2. Esta alta presencia de carga se podría asociar con la alta presencia de impurezas de C, H y O en forma de grupos carboxílicos en las láminas de ZrO_2 debidas a la oxidación parcial de radicales del ZTB.

Para láminas con EOT similares, la corriente de fuga resultó un orden de magnitud mayor en aquéllas con mayor concentración de Zr. Esto se puede deber a que ésta, a pesar de tener un mayor espesor físico, contiene una mayor cantidad de Zr y por lo tanto, como vimos en el Capítulo 4 una mayor cantidad de contaminantes de C y H que favorecen la formación de caminos de conducción.

El mecanismo de conducción de las láminas sintetizadas es de tipo Schottky para valores bajos del campo eléctrico de puerta aplicado, hasta 1.0 MV/cm aproximadamente, y tipo Poole-Frenkel para valores mayores.

El valor del campo de ruptura de dieléctrico resultó de 10.5 para una lámina de SiO_2 y de 4.7 para una lámina de ZrO_2. Pensamos que el alto número de rupturas debidas a defectos en el material se debe a la alta concentración de C y H.

Las propiedades eléctricas obtenidas para las películas con este método de deposición, no las hacen adecuadas para su uso en dispositivos MOS. En primer lugar, el método de deposición propicia en todos los casos una intercara de SiO_2 de unos 4 nm de espesor que suprime cualquier aproximación a unos valores de EOT aceptables. Por otro lado, pensamos que la presencia de C y H en forma de grupos carboxilo afecta fuertemente al número de estados de intercara, llegando a evitar el comportamiento de las estructuras MOS formadas con las láminas fabricadas. De igual modo, atribuimos a estas impurezas el alto número de roturas de dieléctrico debidas a defectos en el material.

BIBLIOGRAFÍA

A

J. Aarik, A. Aidla, A. Kasikov, H. Mändar, R. Rammula, V. Sammelselg.
Applied Surface Science 252 (2006) 5723

S. Abermann, W. Brezna, J. Smoliner, E. Bertagnolli.
Microelectronic Engineering 83 (2006) 1055

V. V. Afanas'ev, M. Houssa, A. Stesmans, M. M. Heyns.
Applied Physics Letters 78 (2001) 3073

V. V. Afanas'ev, A. Stesmans.
Physical Review Letters 80 (1998) 5176

D. H. Aguilar, L. C. Torres-Gonzalez, L. M. Torres-Martinez, T. Lopez, P. Quintana.
Journal of Solid State Chemistry 158 (2000) 349

G. B. Alers, D. J. Werder, Y. Chabal, H. C. Lu, E. P. Gusev, E. Garfunkel, T. Gustafsson, R. S. Urdahl.
Applied Physics Letters 73 (1998) 1517

M. Alvisi, S. Scaglione, S. Martelli, A. Rizzio, L. Vasanelli.
Thin Solid Films 354 (1999)

A. Alvarez-Herrero A. J. Fort, H. Guerrero, E. Bernabeu.
Thin Solid Films 349 (1999) 212

J. Arndt, W. Hummel.
Physics and Chemestry of Minerals 15 (1988) 363

D.E. Aspnes.
The American Journal of Physics 50 (1982) 704

D.E. Aspnes.
Thin Solid Films 89 (1982) 249

B

M. Bai R. Fabian W. Pease, Dan Meisburger.
Journal of Vacuum Science and Technology B 21 (2003) 2638

M. Bai, F. Pease.
Journal of Vacuum Science and Technology B 22 (2004) 2907

M. Balog, M. Schieber, M. Michman, S. Patai.
Thin Solid Films 47 (1977) 109

A.Barranco, J. Cotrino, F. Yubero, J.P. Espinós, L. Contreras, A.R. González-Elipe.
Chemical Vapour Deposition 10 (2004) 17

A.Barranco, J. Cotrino, F. Yubero, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe.
Journal of Vacuum Science and Technology A 22 (2004) 1275

A. Barranco, F. Yubero, J.P. Espinós, J. Benítez, A.R. González-Elipe, J. Cotrino, J. Allain, T. Girardeau, J.P. Rivière.
Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 856

A. Barranco , F. Yubero , J. Cotrino , J.P. Espinós , J. Benítez , T.C. Rojas , J. Allain , T. Girardeau J.P. Riviere , A.R. González –Elipe.
Thin Solid Films 396 (2001) 9

A. Barranco
"Propiedades y aplicaciones de películas delgadas de óxido de silicio (SiO2, SiOx)". Tesis de dotorado. Universidad de Sevilla (2002)

A. Bastianini, G.A. Battiston, R. Gerbasi.
Journal of Physics IV 5 (1995) 525

W. Bekhti, M. Ghamnia.
Catalysis Today 89 (2004) 303

M.K. Bera, S. Chakraborty, S. Saha, D. Paramanik, S. Varma, S. Bhattacharya, C.K. Maiti.
Thin Solid Films 504 (2006) 183

R. Beyers.
Journal of Applied Physics 56 (1984) 147

E. Bonera, G. Scarel,M. Fanciulli.
Journal of Non-Crystalline Solids 322 (2003) 105

B.G. Bovard.
Applied Optics 32 (1993) 5427

R. Brenier, A. Gagnaire.
Thin Solid Films 392 (2001) 142

C. Bullen, P. Mulvaney, C. Sada, M. Ferrari, A. Chiasera, A. Martucci.
Journal of Materials Chemisitry 14 (2004) 1112

C

Y. Cao.
Journal of American Ceramics Society 76 (1993) 2201

R. J. Carter, E. Cartier, A. Kerber, L. Pantisano, T. Schram, S. De Gendt.
Applied Physics Letters 83 (2003) 533

J. P. Chang, Y.-S. Lin.
Applied Physics Letters 79 (2001) 3666

S. Chang, R. Doong.
Thin Solid Films 489 (2005) 17

S. Chatterjee, S.K. Samanta, H.D. Banerjee, C.K. Maiti.
Bulletin of Materials Science 24 (2001) 579

S. Chatterjee, S.K. Samanta, H.D. Banerjee, C.K. Maiti.
Thin Solid Films 422 (2002) 33

W. K. Chima, T. H. Ng, B. H. Koh, W. K. Choi, J. X. Zheng, C. H. Tung, A. Y. Du.
Journal of Applied Physics 93 (2003) 4788

B. Cho, J. Wang, L. Sha, J. P. Chang.
Applied Physics Letters 80 (2002) 1052

B. Cho, S. Lao, L. Sha, J. P. Chang.
Journal of Vacuum Science and Technology A 19 (2001) 2751

W. Cho, H.S. Jang, K.S. An, Y.K. Lee, T.M. Chung, C.G. Kim, Y. Kima, B.S. So, J.H. Hwang, D. Jung.
Journal of Vacuum Science and Technology A 24 (2006) 1208

K.L. Chopra, I. Kaur.
Thin Film Device Applications (1983) Springer

J.H. Choy, J.B.Yoon, H. Jung, J.H. Park.
Journal of Materials Chemisitry 16 (2003) 557

Chu et al. "Backscattering Spectrometry" (1978). Academic Press, Inc.

J. Ciosek, W. Paszkowicz, A. Kudła, P. Pankowski, U. Stanisławek.
Advances in Optical Thin Films II (2005) 59631M

L. Cot, A. Ayral, J. Durand, C. Guizard, N. Hovnanian, A. Julbe, A. Larbot.
Solid State Sciences 2 (2000) 313

L.F. Cueto, E. Sánchez, L.M. Torres-Martínez, G.A. Hirata.
Materials Characterization 55 (2005) 263

D

Demortier (ed.).
"Microanalysis of lights elements (hydrogen to neon) using charged particle accelerators" (1992)
Elsevier Science

F.D. Lai, J.M. Hua, C.Y. Huang, F.H. Ko, L.A. Wang, C.H. Lin, C.M. Chang, S. Lee, G.W. Chern.
Applied Surface of Science 108 (1997) 283

E

G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, Ph. Boy, S. Turrell, M. Bouazaoui.
Thin Solid Films 496 (2006) 227

J.P. Espinós, A. Caballero, V.M. Jiménez, J.C. Sánchez-López, L. Contreras, D. Leinen, A.R. González-Elipe.
Advanced Materials 3 (1997) 219

F

A. Feldman, E.N. Farabaugh, W.K. Haller, D.M. Sanders, R.A. Stempniak.
Journal of Vacuum Science and Technolgy A 4 (1986) 2969

M. Filipescu, N. Scarisoreanu, D.G. Matei, G. Dinescu, A. Ferrari, M. Balucani, O. Toma, C. Ghica, L.C. Nistor, M. Dinescu.
Materials Science in Semiconductor Processing 7 (2004) 209

Fukuara et al. Proceedings of SPIE 3873 (1999)

C. C. Fulton, T. E. Cook, Jr., G. Lucovsky, and R. J. Nemanich.
Journal of Applied Physics 96 (2004) 2665

K. Furukawa, Y. Liu, D. Gao, H. Nakashima, K. Uchino, K. Muraoka.
Applied Surface Science 121-122 (1997) 228

G

J. García López, F. J. Ager, M. Barbadillo Rank, F. J. Madrigal, M. A. Ontalba, M. A. Respaldiza, M. D. Ynsa.
Nuclear Instruments and Methods B 161-163 (2000) 1137

M. García-Heras, J.M. Rincón, M. Romero, M.A. Villegas.
Microelectronics Reliabilty B 38 (2003) 1635

M. Ghanashyam Krishna, K. Narasimha Rao, S. Mohan.
Thin Solid Films 207 (1992) 248

F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi G. Battaglin, A. Quaranta G. De.
Chemistry of Materials 11 (1999) 814

González-Elipe et al. Low energy ion assited film growth (2002). Int. Coll. Press.

F. Gracia , J.P.Holgado , L.Contreras , T.Girardeau , A.R.Gonzalez-Elipe.
Thin Solid Films 429 (2003) 84

F. Gracia, J. P. Holgado, A. Caballero, A. R. Gonzalez-Elipe.
Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 17466

F. Gracia, F. Yubero, J. P. Espinos, J. P. Holgado, A. R. González-Elipe, T. Girardeau.
Surface and Interface Analysis 38 (2006) 752

F. Gracia, F. Yubero, J.P. Holgado, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, T. Girardeau.
Thin Solid Films 500 (2006) 19

R. V. Gryaznov, L. P. Borilo, V. V. Kozik, and A. M. Shul'pekov.
Inorganic Materials 37 (2001) 828

M. J. Guittet, J. P. Crocombette, M. Gautier-Soyer.
Physical Review B 63 (2001) 125117

H

S. Harasek, H.D. Wanzenboeck, B. Basnar, J. Smoliner, J. Brenner, H. Stoeri, E. Gornik, E. Bertagnollia.
Thin Solid Films 414 (2002) 199

S. Harasek, H. D. Wanzenboeck, E. Bertagnolli.
Journal of Vacuum Science and Technolgy A 21 (2003) 653

G. He, Q. Fang, J.X. Zhang, L.Q. Zhu, M. Liu, L.D. Zhang.
Nanotechnology 16 (2005) 1641

W. A. Hill, C. C. Coleman.
Solid-State Electronics 23 (1980) 987

J.P. Holgado, J.P. Espinós, F. Yubero, A. Justo, M. Ocaña, J. Benítez, A.R. González-Elipe.
Thin Solid Films 389 (2001) 34

J.P. Holgado, R. Escobar Galindo, A. van Veen, H. Schut, J.Th.M. de Hosson, A.R. González-Elipe.
Nuclear Instruments and Methods B 194 (2002) 333

*J.P. Holgado , M. Perez-Sanchez , F. Yubero , J.P. Espinos , A.R. Gonzalez-Elipe * a b a a a,*
Surface and Coatings Technology 151-152 (2002) 449

B. Hua, J.Si, K. Hirao, G. Qian, M. Wang.
Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 41

B. Hua, G. Qian, M. Wang, K. Hirao.
Journal of Sol-Gel Science and Technology 33 (2005) 169

S.S. Huang, T.B. Wua.
Journal of Vacuum Science and Technology B 22 (2004) 1940

A.P. Huang, Paul K. Chua, H. Yan, M. K. Zhu.
Journal of Vacuum Science and Technology B 23 (2005) 566

I

H. Ishii, A. Nakajima, Shin Yokoyama.
Journal of Applied Physics 95 (2004) 536

J

Jackson. "Classical electrodynamics" (1999) Ed. Wiley

N. Jayasundere, B. V. Smith.
Journal of Applied Physics 72 (1993) 2462

S. Jeon, H. Hwang.
Journal of Vacuum Science and Technology A 21 (2005) L5

S.H. Jeonga, I.S. Baea, Y.S. Shina, S.-B. Leea, H.-T. Kwakb, J.-H. Boo.
Thin Solid Films 475 (2005) 354

Z. Ji, J.A. Haynes, U, M.K. Ferber, J.M. Rigsbee.
Surface Coatings and Technology 135 (2001) 109

V. John Kennedy, G. Demortier.
Nuclear Instruments and Methods B 190 (2002) 620
R.J. Joyce, H.F. Sterling, J.H. Alexander.
Thin Solid Films 1 (1967) 481

K

H.R. Khan, H. Frey.
Surface Coatings Technology 116-119 (1999) 472

M.S. Kima, Y.D. Koa, J.H. Hong, M.C. Jeong, J.M. Myoung, Ilgu Yun.
Applied Surface Science 227 (2004) 387

W.K. Kim, S.W. Kang, S.W. Rhee.
Journal of Vacuum Science and Technolgy A 20 (2002) 2096

N.I. Lee, J.H. Lee, H.K. Kang.
Journal of Vacuum Science and Technolgy 21 (2003) 953

I.C. Kizilyalli, R.Y.S. Huang, P.K. Roy.
IEEE Electron Device Letters 19 (1998) 423

L. Koltunski, R. A. B. Devine.
Applied Physics Letters 79 (2001) 320

W.J. Koros, G.K. Fleming.
Journal of Membrana Sciences 103 (1995) 39

C. Krug, G. Lucovsky.
Journal of Vacuum Science and Technolgy A 22 (2004) 1301

D.H. Kuo, C.H. Chien, C.H. Huang.
Thin Solid Films 420-421 (2002) 47

D.H. Kuo, C.H. Chien.
Thin Solid Films 429 (2003) 40

L

F.D. Lai, J.M. Hua, C.Y. Huang, F.H. Ko, L.A. Wang, C.H. Lin, C.M. Chang, S. Lee, G.W. Chern.
Thin Solid Films 496 (2006) 247

P. Lange.
Journal of Applied Physics 66 (1989) 201

A.C. Lasaga, R.T. Cygan
American Mineralogist 67 (1982) 328
S.X. Lao, R.M. Martin, J.P. Chang.
Journal of Vacuum Science and Technology A 23 (2005) 488

R.B. Laughlin.
Physical Review B 22 (1980) 3021

D. Leinen, J.P. Espinós, A. Fernández, A.R. González-Elipe.
Journal of Vacuum Science and Technology A 12 (1994) 2728

W.C. Liu, D. Wu, A.D.Li, H.Q.Ling, Y.F. Tang, N.B. Ming.
Applied Surface Science 191 (2002) 181

W.J. Liu, X.J. Guo, C.H. Chien.
Surface Coatings and Technology 196 (2005) 69

T. López, F. Tzompantzi, J. Hernández-Ventura, R. Gómez.
Journal of Sol-Gel Science and Technology 24 (2002) 207

G. Lucovsky Y. Wu H. Niimi V. Misra J. C. Phillips.
Journal of Vacuum Science and Technolgy B 17 (1999) 1806

G. Lucovsky.
IBM Journal of Research and Development 43 (1999) 301

G. Lucovsky, G.B. Rayner.
Applied Physics Letters 77 (2000) 2912

G. Lucovsky.
Journal of Vacuum Science and Technolgy A 19 (2001) 1553

G. Lucovsky, G.B. Rayner, D. Kang, G. Appel, R. S. Johnson, Y. Zhang, D. E. Sayers, H. Ade, J. L. Whitten.
Applied Physics Letters 79 (2001) 1775

G. Lucovsky, G.B. Rayner, R.S. Johnson.
Microelectronics Reliabilty 41 (2001) 937

G. Lucovsky, Y. Zhang, G. B. Rayner, G. Appel, H. Ade, J. L. Whitten.
Journal of Vacuum Science and Technolgy B 20 (2002) 1739

G. Lucovsky, G.B. Rayner, Y. Zhang, G. Appel, J. Whitten.
Applied Surface Science 216 (2003) 215

G. Lucovsky, G.B. Rayner, D. Kang, C.L. Hinkle, J.G. Hong.
Applied Surface Science 234 (2004) 429
G. Lucovsky, G.B. Rayner, D. Kang, C.L. Hinkle, J.G. Hong.
Surface Science 566-568 (2004) 772

D. Luna-Moreno, E. De la Rosa-Cruz, F.J. Cuevas, L.E. Regalado, P. Salas, R. Rodríguez, V.M. Castaño.
Optical Materials 19 (2002) 275

M

L I. Maissel, R. Glang.
Handbook of Thin Film Technology (1970) McGraw-Hill

C.K. Maiti, G.K. Dalapati, S. Chatterjee, S.K. Samanta, S. Varma, S. Patil.
Solid-State Electronics 48 (2004) 2235

C. K. Maiti, S. K. Samanta, M. K. Bera, S. Chattopadhyay.
Journal of Material Science: Materials Electronics 17 (2006) 711

L. Manchanda, W.H. Lee, J.E. Bower, F.H. Baumann, W.L. Brolwn, C.J. Case, R.C. Keller, Y.0. Kim, E. J. Laskowski, M.D. Morris, R.L. Opila, P.J. Silverman, T.W. Sorsch, G. R. Weber.
IEEE Electron Device Meeting 98 (1998) 605

P. Mandracci, S. Ferrero, C. Ricciardi, L. Scaltrito, G. Richieri, C. Sgorlon.
Thin Solid Films 427 (2003) 142

P.J. Martin.
Journal of Materials Science 21 (1986) 1

T. Matsutani, T. Asanuma, C. Liu, M. Kiuchi, T. Takeuchi.
Nuclear Instruments and Methods B 206 (2003) 343

T. Matsutani, T. Asanuma, C. Liu, M. Kiuchi, T. Takeuchi.
Surface Coatings and Technology 177 (2004) 365

M. Mayer.
Technical Report IPP 9/113 (1997)

R. A. McKee, F. J. Walker, M. F. Chisholm.
Physical Review Letters 81 (1998) 3014

M. Modreanua, N. Tomozeiub, P. Cosminc, M. Gartner.
Thin Solid Films 337 (1999) 82

J. Morais, E. B. O. da Rosa, L. Miotti, R. P. Pezzi, I. J. R. Baumvol, A. L. P. Rotondaro, M. J. Bevan, L. Colombo.
Applied Physics Letters 78 (2001) 2446

J. Morales, J. P. Espinos, A. Caballero, A. R. Gonzalez-Elipe, J.A. Mejias.
Journal of Physical Chemestry B 109 (2005) 7758

N.F. Mott, R.W. Gurney.
Electronic processes in ionic crystals (1964). Dover publications Inc.

N

D. Nakagawa, K. Kutsuki, T. Ono, K. Hirose.
Physica B 376–377 (2006) 389

Nalwa.
Handbook of Surfaces and Interfaces Materials (2001). Ed. Academic Press.

W.H. Nam, S.W. Rhee.
Chemical Vapour Deposition 10 (2004) 201

D. A. Neumayer, E. Cartier.
Journal of Applied Physics 90 (2001) 1801

J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö, K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä.
Journal of Applied Physics 95 (2004) 84

M. Nogami
Journal of Non-Crystalline Solids 69 (1985) 415

O

Onodera et al.
Proceedings of SPIE 3873 (1999)

M.H.F.Overwijk, J.A. de Poorter.
Journal of Applied Physics 74 (1993) 7048

P

D. Park, Y.C. King, Q. Lu, T.J. King, C. Hu, A. Kalnitsky, S.P. Tay, C.C. Cheng.
IEEE EDL. 19 (1998) 441

U. Patil, R. Thomas, A. Milanov, R. Bhakta, P. Ehrhart, R. Waser, R. Becker, H.W. Becker, M. Winter, K. Merz, R. A. Fischer, A. Devi.
Chemical Vapour Deposition 12 (2006) 172

A. Pfuch, A. Heft, R. Weidl, K. Lang.
Surface Coatings and Technology 201 (2006) 189

M. Porti, M. Nafría, M.C. Blüm, X. Aymerich, S. Sadewasser.
Surface Science 532 (2003) 727

M. Porti, M. Nafría, X. Aymerich.
Microelectronic Engineering 72 (2004) 29

M. Porti, M. Nafría, X. Aymerich, A. Cester, A. Paccagnella, S. Cimino.
IEEE Transactions on Nuclear Science 52 (2005) 1457

M. Putkonen, L. Niinistö.
Journal of Material Chemestry 11 (2001) 3141

M. Putkonen, J. Niinistö, K. Kukli, T. Sajavaara, M. Karppinen, H. Yamauchi, L. Niinistö.
Chemical Vapor Deposition 9 (2003) 207

Q

A.F. Qasrawi.
Crystal Research and Technology 40 (2005) 610

W.J. Qi, R. Nieh, E. Dharmarajan, B.H. Lee, Y. Jeon, L. Kang, K. Onishi, J.C. Lee.
Applied Physics Letteres 77 (2000) 1704

H.J. Qi, L.H. Huang, Z.S. Tang, C.F. Cheng, J.D. Shao, Z.X. Fan.
Thin Solid Films 444 (2003) 146

Quillet.
Tesis de Doctorado. Universidad de Paris 7 (1993)

R

S. Ramanathana, P.C. McIntyre, S. Guha, E. Gusev.
Applied Physics Letters 84 (2004) 389

S. Räth, F. Gracia, F. Yubero, J.P. Holgado, A.I. Martin, D. Batchelor, A.R. González-Elipe.
Nuclear Instruments and Methods B 200 (2003) 248

G. B. Rayner, Jr., D. Kang, Y. Zhang, G. Lucovsky.
Journal of Vacuum Science and Technolgy B 20 (2002) 1748

G. B. Rayner, Jr. D. Kang, G. Lucovsky.
Journal of Vacuum Science and Technolgy B 21 (2003) 1783

G.B. Rayner, D. Kang, G. Lucovsky.
Journal of Non-Crystalline Solids 338-340 (2004) 151

G.B. Rayner Jr., D. Kang, C.L. Hinkle, J.G. Hong, G. Lucovsky.
Microelectronic Engineering 72 (2004) 304

G. Reyna-García, M. García-Hipólito, J. Guzmán-Mendoza, M. Aguilar-Frutis, C. Falcony.
Journal of Materials Science: Materials in Electronics 15 (2004) 439

B. Ricco, P. Olivo, T.N. Nguyen, T.S. Kuan, G. Ferriani.
IEEE Transactions on Electron Devices 35 (1988) 432

A. von Richthofen, R. Cremer, R. Domnick, D. Neuschutz.
Thin Solid Films 315 (1997) 66

G.M. Rignanese, F. Detraux, X. Gonze
Physical Review Letters 89 (2002) 117601-1

M. Ritala, K. Kukli, A. Rahtu, P.I. Räisänen, M. Leskelä, T. Sajavaara, J. Keinonen.
Science 288 (2000) 288

M.A. Russak, C.V. Jahnes, E.P. Katz.
Journal of Vacuum Science and Technolgy A 7 (1989) 1248

S

V. Sánchez, J. Munguía, M. Estrada.
Microelectronics Reliability 44 (2004) 885

A. Sandell, P.G. Karlsson, J. H. Richter, J. Blomquist, P. Uvdal, T.M. Grehk.
Applied Physics Letters 88 (2006) 132905

S. Sayan, S. Aravamudhan, B. W. Busch, W. H. Schulte, F. Cosandey, G. D. Wilk, T. Gustafsson, E. Garfunkel.
Journal of Vacuum Science and Technolgy A 20 (2002) 507

S. Sayan, N. V. Nguyen, and J. Ehrstein T. Emge and E. Garfunkel I. Levin E. P. Gusev, H. Kim, P. J. McIntyre.
Applied Physics Letters 86 (2005) 152902

N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinovt.
Journal of Physical Chemistry 99 (1995) 16646

S. Shao, Z. Fan, J. Shao, H. He.
Thin Solid Films 445 (2003) 59

J. Shappir, A. Anis, I. Pinsky.
IEEE Transaction on Electron Devices 33 (1986) 442

G.M. Shedd, H. Lezec, A.D. Dubner, J. Melngailis.
Applied Physics Letters 49 (1986) 1584

S.T. Shishiyanu, O.I. Lupan, T.S. Shishiyanu, V.P. Sontea, S.K. Railean.
Electrochimica Acta 49 (2004) 4433

Z. Siketic, I. Bogdanovic Radovic, H. Muto, M. Jaksic.
Nuclear Instruments and Methods B 229 (2005) 180

C.F. Song, M.K. Lu, P. Yang, F. Gu, D. Xu, D.R. Yuan.
Materials Science and Engineering B 94 (2002) 181

A.M. Stoneham.
Journal of Non-Crystalline Solids 303 (2002) 114

D. Summers.
Solid State Technology 26 (1983) 137

R.J. Swanepoel.
Journal of Physics E 16 (1983) 1213

S.M. Sze.
"Semiconductor Devices. Physics and Technology" (1985). Ed. John Wiley and Sons

T

S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn.
Surface and Interface Analysis 21 (1993) 165

J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu.
Physica Status Solidi B 15 (1966) 627

L.M. Terman.
Solid-State Electronics 5 (1962) 285

J. R. Temer, M. Nastasi. (eds)
"Handbook of modern ion beam materials analysis" (1995) MRS, Pittsburg, USA

R. Thomas, A. Milanov, R. Bhakta, U. Patil, M. Winter, P. Ehrhart, R. Waser, A. Devi.
Chemical Vapour Deposition 12 (2006) 295

T.D.Thomas.
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 20 (1980) 117

U

Y. Uchida, K. Taguchi, M. Matsumura.
Journal of Non-Crystalline Solids 254 (1999) 11

V

E. Vainonen-Ahlgren, E. Tois, T. Ahlgren, L. Khriachtchev, J. Marles, S. Haukka, M. Tuominen.
Computational Materials Science 27 (2003) 65

E.P. Van de Ven.
Solid State Technology 24 (1981) 167

J.F. Verweij, J.H. Klootwijk.
Microelectronics Journal 27 (1996) 611

M.A. Villegas.
Thin Solid Films 382 (2001) 124

W

C.D. Wagner.
Faraday Discussions 60 (1975) 291

M.T. Wang, S.Y. Deng, T.H. Wang, B.Y. Cheng, J.Y. Lee.
Journal of the Electochemical Society 152 (2005) 542

M.T. Wang, S.Y. Deng, T.H. Wang, B.Y. Cheng, J.Y. Lee.
Microelectronics Reliability 45 (2005) 969

S.Q. Wang, J.W. Mayer.
Journal of Applied Physics 64 (1988) 4711

Z.A. Weinberg, G.W. Rubloff, E. Bassous.
Physical Review B 19 (1979) 3107

S.H. Wemple, M. Di Domenico.
Physical Review B 3 (1971) 1338

S.H. Wemple.
Physical Review B 7 (1973) 3767

G. D. Wilk, R. M. Wallace.
Applied Physics Letters 76 (2000) 112

G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony.
Journal of Applied Physics 87 (2000) 484

G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony.
Journal of Applied Physics 89 (2001) 5243

Wittmaack.
Physical Review B 68 (2003) 235211

X. Wu, D. Landheer, M.J. Graham, H.-W. Chen, T.-Y. Huang, T.-S. Chao.
Journal of Crystal Growth 250 (2003) 479

www.srim.org

Y

T. Yamaguchi, H. Satake, N. Fukushima.
IEEE Transaction on Electron Devices 51 (2004) 774

J. Yang, M. Asaeda.
Separation and Purification Technology 32 (2003) 29

A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, F. Yubero, A.R. González-Elipe.
Surface Coatings and Technology 200 (2005) 881

J.R. Yeargan, H.L. Taylor.
Journal of Applied Physics 39 (1968) 5600

J.J. Yu, I.W. Boyd.
Applied Physics A 75 (2002) 489

Y. Yu, X. Wang, Y. Cao, X. Hu.
Applied Surface Science 172 (2001) 260

J.J. Yu, J.Y. Zhang, I.W. Boyd.
Applied Surface Science 186 (2002) 190

F. Yubero, A. Stabel, A. R. González-Elipe.
Journal of Vacuum Science and Technolgy A 16 (1998) 3477

F. Yubero, M. Ocaña, A. Caballero, A.R. González-Elipe.
Acta Materialia 48 (2000) 4555.

F. Yubero, W de la Cruz.
"Optical Properties from Transmisión Electron Energy Loss Spectroscopy (OPTEELS)".
http://sincaf-icmse.es/en/news

Z

M.C. Zeman, C.C. Fulton, G. Lucovsky, R.J. Nemanicha, W.-C. Yang.
Journal of Applied Physics 99 (2006) 023519

Z. Zhan, H.C. Zeng.
Journal of Non-Crystalline Solids 243 (1999) 26

Q. Zhang, J. Shen, J. Wang, G. Wu, L. Chen.
International Journal of Inorganic Materials 2(2000) 319

Z H. Zhang, R. Solanki, B. Roberds, G. Bai, I. Banerjee.
Journal of Applied Physics 87 (2000) 1921

D. Zhang, J. Shao, Y. Zhao, S. Fan, R. Hong, Z. Fan.
Journal of Vacuum Science and Technology A 23 (2005) 197

R. Zhang, X. Zhang, S. Hu.
Material Letters 60 (2006) 3170

Z.W. Zhao, B.K. Tay, G.Q. Yu, S.P. Lau.
Journal of Physics: Condensed Matter 15 (2003) 7707

X. Zhao, D. Ceresoli, D. Vanderbilt
Physical Review B 71 (2005) 085107

Ziegler et al. "The Stopping and Range of Ions in Solids" (1984)