



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

---

---

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y  
TECNOLOGÍA AVANZADA**

**OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE ITRIO MEDIANTE  
LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASONICO Y SU  
CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, ÓPTICA Y ELÉCTRICA.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN TECNOLOGIA AVANZADA

PRESENTA

**GILBERTO ALARCON FLORES**

DIRECTOR DE TESIS

**Dr. MIGUEL ANGEL AGUILAR FRUTIS**

MÉXICO, DF. NOVIEMBRE DE 2006





**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**  
**SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO**

SIP-14

*ACTA DE REVISION DE TESIS*

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 27 del mes de octubre del 2006 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de grado titulada: "Obtención de Películas Delgadas de Óxido de Itrio Mediante la Técnica de Rocío Piroclítico Ultrasónico y su Caracterización Estructural, Óptica y Eléctrica".

Presentada por el alumno:

ALARCON  
 Apellido paterno

FLORES  
 materno

GILBERTO  
 nombre(s)

Con registro: A 0 4 0 1 4 1

aspirante al grado de: MAESTRO EN TECNOLOGIA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de tesis

*Miguel Ángel Aguilar Frutis*

Dr. Miguel Angel Aguilar Frutis

*Manuel García Hipólito*

Dr. Manuel García Hipólito

*Manuel Jiménez Estrada*

Dr. Manuel Jiménez Estrada

*José Antonio Calderón Arenas*

Dr. José Antonio Calderón Arenas

*José Luis Herrera Pérez*

Dr. José Luis Herrera Pérez

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

*José Antonio Díaz González*

Dr. José Antonio Díaz González

CIENCIA  
 APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
 DEL IPN



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESION DE DERECHOS*

En la Ciudad de México DF el día 16 del mes Noviembre del año 2006, el (la) que suscribe Gilberto Alarcón Flores alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro A040141, adscrito a C I C A T A Legaría, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis y cede los derechos del trabajo intitulado Obtención de películas delgadas de óxido de itrio mediante la técnica de roció pirolítico ultrasónico y su caracterización óptica estructural y eléctrica, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección [galarcon@ipn.mx](mailto:galarcon@ipn.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Gilberto Alarcón Flores.

Nombre y firma

## CONTENIDO GENERAL

	Pág.
<b>CONTENIDO .....</b>	<b>I</b>
<b>INDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>IV</b>
<b>INDICE DE TABLAS .....</b>	<b>X</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>XI</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>XII</b>
<b>1. INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
1.1 ANTECEDENTES .....	2
1.1.1 Películas delgadas .....	2
1.1.2 Importancia del oxido de itrio .....	3
1.2 OBJETIVOS .....	10
<b>2. FUNDAMENTOS TEORICOS .....</b>	<b>11</b>
2.1 MÉTODO DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.....	11
2.2 TECNICAS PARA CARACTERIZAR LAS PELÍCULAS DE $Y_2O_3$ .....	14
2.2.1 Elipsometría de una longitud de onda. ....	14
2.2.2 Espectroscopia infrarroja.....	14
2.2.3 Espectroscopia de rayos-X dispersados. ....	15
2.2.4 Difracción de rayos X. ....	15
2.2.5 Microscopía de fuerza atómica. ....	16
2.2.6 Espectrometría de masas. ....	16
2.2.7 Análisis termogravimétrico. ....	16
2.2.8 Corriente y capacitancia contra voltaje. ....	17
2.2.9 Mediciones de corriente-voltaje (I-V).....	18
2.2.10 Mediciones de capacitancia-voltaje (C-V).....	18

2.3 FUENTES METALORGANICAS .....	23
2.3.1 Formación de compuesto metalorgánico. ....	23
2.3.2 Reacción para la formación del óxido de itrio. ....	25
<b>3. MATERIALES Y METODOS.....</b>	<b>26</b>
3.1 SISTEMA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.....	26
3.2 METODOLOGIA. ....	26
3.3. LIMPIEZA DE LOS SUBSTRATOS .....	27
3.4 PELÍCULAS DE $Y_2O_3$ DEPOSITADAS .....	28
3.5 PREPARACIÓN DE ESTRUCTURAS MOS.....	29
3.6 TECNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS $Y_2O_3$ . Y ACETILACETONATO DE ITRIO [ $Y (ACAC)_3$ ].....	29
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>	<b>31</b>
4.1 ESTUDIO QUÍMICO DEL ACETILACETONAT DE ITRIO [ $Y (acac)_3$ ] .....	31
4.1.1 Caracterización por termogravimetría .....	31
4.1.2 Caracterización por infrarrojo .....	32
4.1.3 Caracterización por espectrometría de masas .....	34
4.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LAS PELICULAS. ....	37
4.2.1 Elipsometría de una longitud de onda. ....	37
4.2.2 Tasa o rapidez de depósito .....	39
4.2.3 Caracterización por espectroscopia infrarroja.....	40
4.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS PELICULAS. ....	47
4.3.1 Composición química de las películas. ....	47
4.3.2. Difracción de rayos X .....	52
4.3.3 Microscopia de fuerza atómica. ....	52
4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTRICA DE LAS PELICULAS.....	63
4.4.1 Características de corriente-voltaje I-V.....	63
4.4.1.1 Películas de $Y_2O_3$ depositadas sin la adición de agua. ....	63
4.4.1.2 Películas de $Y_2O_3$ depositadas con la adición de agua.....	64
4.4.1.3 Películas de $Y_2O_3$ depositadas con adición de $1H_2O-1NH_4OH$ .....	67
4.4.2 Características de capacitancia-voltaje C-V.....	70

4.4.2 1 Películas de $Y_2O_3$ depositadas con y sin la adición de agua. ....	70
4.4.2 2 Películas de $Y_2O_3$ depositadas con adición de $1H_2O-1NH_4OH$ . ....	72
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>80</b>
<b>6. SUGERENCIAS .....</b>	<b>82</b>
<b>7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFIAS .....</b>	<b>83</b>
<b>8. ANEXOS .....</b>	<b>88</b>
<b>8.1 Apéndice I, Tarjeta JCPDS.</b>	
<b>8.2 Productos de este trabajo.</b>	

## INDICE DE FIGURAS

	Pág.
.....	
<b>CAPITULO 2</b>	
<b>Fig. 2.1</b> Formación del Geiser para la producción del Aerosol. ....	11
<b>Fig. 2.2</b> Baño de estaño donde se lleva a cabo la reacción de pirolisis .....	12
<b>Fig. 2.3</b> Descomposición de la solución en función de la temperatura.....	13
<b>Fig. 2.4</b> Estructura MOS (Metal-Oxido-Semiconductor). ....	18
<b>Fig. 2.5.</b> Diagrama de bandas para una estructura ideal Metal-Oxido Semiconductor tipo P, bajo diferentes voltajes aplicados (a) $V < 0$ acumulación; (b) $V > 0$ agotamiento; (c) $V > 0$ inversión. 20	
<b>Fig. 2.6</b> Capacitancia en alta frecuencia (—) y cuasiestatica (...) en función del voltaje. ....	21
<b>Fig. 2.7</b> Densidad de estados de interfase en función de la energía de la banda prohibida. ....	22
<b>Fig.2.8</b> Compuesto $\beta$ dicetonato. ....	23
<b>Fig. 2.9</b> Reacción de formación de la acetilacetona.....	23
<b>Fig. 2.10</b> Tautomerismo del Acetilacetato. ....	24
<b>Fig. 2.11</b> Anillo quelato o compuesto Metalorgánico.....	24
<b>CAPITULO 3</b>	
<b>Fig. 3.1</b> Equipo de rocío pirolítico ultrasónico. ....	26
<b>Fig.3.2</b> Formula desarrollada de la N,N Dimetil Formamida. ....	27

## CAPITULO 4

<b>Fig.4.1</b> Análisis térmico por Termogravimetría del acetilacetonato de Itrio. ....	31
<b>Fig. 4.2</b> Espectros de IR del Y (acac) <sub>3</sub> calentado a diferentes temperaturas.....	33
<b>Fig.4.3</b> Espectro de Masas del Y (acac) <sub>3</sub> .....	35
<b>Fig. 4.4</b> Esquema de descomposición de la estructura del acetilacetonato de Itrio. ....	36
<b>Fig. 4.5</b> Índice de refracción en las películas de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas con la solución de Y(acac) <sub>3</sub> en N,N-DMF y con la adición de H <sub>2</sub> O y de 1H <sub>2</sub> O-1NH <sub>4</sub> OH, en función de la temperatura de depósito. ....	38
<b>Fig. 4.6</b> Rapidez de deposito en las películas de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas con la solución de Y(acac) <sub>3</sub> en N,N-DMF y con la adición de H <sub>2</sub> O, además con la adición de 1H <sub>2</sub> O-1NH <sub>4</sub> OH, en función de la temperatura de depósito. ....	39
<b>Fig. 4.7</b> Espectro de Infrarrojo de las películas de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas en el rango de 400 °C, con y sin la adición de H <sub>2</sub> O, así como con la adición de 1H <sub>2</sub> O-1NH <sub>4</sub> OH.....	44
<b>Fig. 4.8</b> Espectro de Infrarrojo de las películas de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas en el rango de 450 °C, con y sin la adición de H <sub>2</sub> O, así como con la adición de 1H <sub>2</sub> O-1NH <sub>4</sub> OH.....	44
<b>Fig. 4.9</b> Espectro de Infrarrojo de las películas de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas en el rango de 500 °C, con y sin la adición de H <sub>2</sub> O, así como con la adición de 1H <sub>2</sub> O-1NH <sub>4</sub> OH.....	45
<b>Fig.4.10</b> Espectro de Infrarrojo de las películas de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositadas en el rango de 550 °C, con y sin la adición de H <sub>2</sub> O, así como con la adición de 1H <sub>2</sub> O-1NH <sub>4</sub> OH.....	45
<b>Fig. 4.11</b> Espectro de EDS para una película de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> depositada a una temperatura de 500 °C, sin la adición de H <sub>2</sub> O. ....	47



- Fig. 4.12** Espectro de una película depositada a la misma temperatura (500 °C), pero asistida con la adición de H<sub>2</sub>O. .... 48
- Fig. 4.13** Espectro de EDS para una película de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositada a 500 °C, pero con adición de la mezcla 1H<sub>2</sub>O:1NH<sub>4</sub>OH. .... 48
- Fig. 4.14** Comportamiento de la razón atómica relativa de oxígeno a itrio (determinada por EDS), en las películas depositadas con y sin la adición de H<sub>2</sub>O, además con 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH en función de la temperatura de depósito. .... 50
- Fig. 4.15** Comportamiento del porcentaje de Carbono (determinada por EDS), en las películas depositadas con y sin la adición de H<sub>2</sub>O, además con 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH en función de la temperatura de depósito. .... 51
- Fig. 4.16** Difractograma de rayos X de las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas a 400 °C, con y sin la adición de H<sub>2</sub>O así como con la adición de H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>OH. .... 53
- Fig. 4.17.** Difractograma de rayos X de las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas a 450 °C, con y sin la adición de H<sub>2</sub>O, así como con la adición de H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>OH. .... 53
- Fig.4.18** Difractograma de rayos X de las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas a 500 °C, con y sin la adición de H<sub>2</sub>O, así como con la adición de H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>OH. .... 54
- Fig. 4.19** Difractograma de rayos X de las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas a 550 °C, con y sin la adición de H<sub>2</sub>O, así como con la adición de H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>OH. .... 54
- Fig. 4.20** Comportamiento del tamaño de cristal en función de la temperatura para películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas con y sin la adición de H<sub>2</sub>O así como de 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH. .... 55
- Fig.4.21** Morfología superficial de las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas a 400 °C sin H<sub>2</sub>O, con H<sub>2</sub>O y además con 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH. .... 57
- Fig.4.22** Morfología superficial de las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas a 450 °C sin H<sub>2</sub>O, con H<sub>2</sub>O y con 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH. .... 58

- Fig.4.23** Morfología superficial de las películas de  $Y_2O_3$  depositadas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  sin  $H_2O$ , con  $H_2O$  y con  $1H_2O-1NH_4OH$ . ..... 59
- Fig.4.24** Morfología superficial de las películas de  $Y_2O_3$  depositadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  sin  $H_2O$ , con  $H_2O$  y con  $1H_2O-1NH_4OH$ . ..... 60
- Fig. 4.25** Comportamiento de la rugosidad en función de la temperatura para películas de  $Y_2O_3$  depositadas con y sin  $H_2O$  a si como con  $H_2O - NH_4OH$ . ..... 61
- Fig. 4.26** Grafico  $J$  Vs  $E$  que muestra la comparación de películas delgadas  $Y_2O_3$  depositadas con y sin adición de  $H_2O$  a la temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 65
- Fig. 4.27** Grafico  $J$  Vs  $E$  que muestra la comparación de películas delgadas  $Y_2O_3$  depositadas con y sin adición de  $H_2O$  a la temperatura de  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 66
- Fig. 4.28** Grafico  $J$  Vs  $E$  que muestra la comparación de películas delgadas  $Y_2O_3$  depositadas con y sin adición de  $H_2O$  a la temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 66
- Fig. 4.29** Grafico  $J$  Vs  $E$  que muestra la comparación de películas delgadas  $Y_2O_3$  depositadas con y sin adición de  $H_2O$  a la temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 66
- Fig. 4.30** Densidad de corriente contra campo eléctrico para una película de  $Y_2O_3$  depositada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ . ..... 67
- Fig. 4.31** Densidad de corriente contra campo eléctrico para una película de  $Y_2O_3$  depositada a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  con la adición de  $1H_2O-1NH_4$  ..... 68
- Fig. 4.32** Densidad de corriente contra campo eléctrico para una película de  $Y_2O_3$  depositada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ . ..... 68
- Fig. 4.33** Densidad de corriente contra campo eléctrico para una película de  $Y_2O_3$  depositada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ . ..... 69

**Fig. 4.34** Gráfico de  $C$  vs.  $V$  para películas delgadas de  $Y_2O_3$  depositada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  con y sin la adición de  $H_2O$ . ..... 70

**Fig. 4.35** Gráfico de  $C$  vs.  $V$  para películas delgadas de  $Y_2O_3$  depositada a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  con y sin la adición de  $H_2O$ . ..... 71

**Fig. 4.36** Gráfico de  $C$  vs.  $V$  para películas delgadas de  $Y_2O_3$  depositada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  con y sin la adición de  $H_2O$ . ..... 71

**Fig. 4.37** Gráfico de  $C$  vs.  $V$  para películas delgadas de  $Y_2O_3$  depositada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  con y sin la adición de  $H_2O$ . ..... 72

**Fig.4.38** Curvas de  $C$  vs.  $V$  de una película depositada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ . ..... 74

**Fig.4.39** Curvas de  $C$  vs.  $V$  de una película depositada a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ . ..... 75

**Fig.4.40** Curvas de  $C$  vs.  $V$  de una película depositada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ . ..... 75

**Fig.4.41** Curvas de  $C$  vs.  $V$  de una película depositada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ . ..... 76

**Fig. 4.42** Grafico de las constantes dieléctricas en función de la temperatura para películas de  $Y_2O_3$  depositadas sin  $H_2O$ , con  $H_2O$  y con  $1H_2O-1NH_4OH$ . ..... 76

**Fig.4.43** Curva de densidad de estados de interfase en función de la energía de banda prohibida del silicio para una película depositada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ . ..... 77

**Fig.4.44** Curva de densidad de estados de interfase en función de la energía de banda prohibida del silicio para una película depositada a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ . ..... 77

**Fig.4.45** Curva de densidad de estados de interfase en función de la energía de banda prohibida del silicio para una película depositada a la temperatura de 500 °C con la adición de 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH..... 78

**INDICE DE TABLAS.**

Pág.

**CAPITULO 4**

Tabla 4.1 Medición de la masa perdida durante la termólisis. ....	32
Tabla 4.2 Frecuencias observadas y asignaciones de las bandas de absorción del acetilacetato de Hierro y del acetilacetato de Itrio a diferentes temperaturas. ( $\text{cm}^{-1}$ ). ....	34
Tabla 4.3 Resumen de la caracterización por elipsometría. ....	40
Tabla 4.4 Asignación de las bandas de absorción de IR en $\text{Y}_2\text{O}_3$ de tipo cúbico. ....	41
Tabla 4.5 Resumen de la caracterización Espectroscopia IR. ....	46
Tabla 4.6 Resultados del porcentaje atómico del itrio, oxígeno y carbono. ....	49
Tabla 4.7 Resumen de la caracterización estructural. ....	62
Tabla 4.8 Resumen de la caracterización eléctrica. ....	78
Tabla 4.9 comparativa de propiedades del $\text{Y}_2\text{O}_3$ con otros autores. ....	79

## RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados de las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de películas delgadas de óxido de itrio fabricado mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. El óxido de itrio en película delgada es considerado como un buen candidato para aplicaciones en la industria microelectrónica, como posible sustituto del  $\text{SiO}_2$ . Para la obtención de estas películas se utilizó como material fuente al  $\text{Y}(\text{acac})_3$  disuelto en  $\text{N,N-DMF}$  a una concentración de  $[0:03\text{M}]$ . Las películas se depositaron sobre sustratos de silicio con orientaciones (100) y (111) en el rango de temperaturas de 400 a 550 °C. En general las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas fueron mejoradas cuando, durante el depósito de la película, se adiciona  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$  ó  $\text{H}_2\text{O}$ . Películas con índices de refracción de hasta 1.867 fueron obtenidas con tasas de depósito menores a  $1 \text{ \AA}/\text{seg}$ , observándose que esta tasa es prácticamente independiente de la temperatura. A partir de las medidas de espectroscopia infrarroja se observa que las películas depositadas con la adición de  $\text{H}_2\text{O}$  ó  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$  se encuentran con menor presencia de enlaces de tipo  $-\text{OH}$  y de residuos asociados con carbono. Las medidas de difracción de rayos X arrojan que las películas son de estructura policristalina, principalmente cuando ellas son depositadas con  $\text{H}_2\text{O}$  ó  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$ , presentando la fase cúbica con orientación preferencial (400). Por análisis de microscopía de fuerza atómica las películas mostraron valores de rugosidad del orden  $60\text{\AA}$  en promedio para todas las películas y una texturización relevante para aquellas películas depositadas con  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$ . Para la caracterización eléctrica las películas fueron integradas en estructuras de tipo MOS (Metal-Oxido-Semiconductor). Mediciones de corriente contra voltaje y capacitancia contra voltaje fueron llevadas a cabo en este tipo de estructuras. Se determinó que la constante dieléctrica de las películas depositadas con  $\text{H}_2\text{O}$  ó  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$  es del orden de 13 y soportan campos eléctricos menores a  $0.2 \text{ MV}/\text{cm}$ . La densidad de estados de interfase a la mitad del bandgap del silicio fue medida a partir de las curvas de capacitancia en alta y baja frecuencia, encontrándose valores en el rango de  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  en películas depositadas con  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$ . Mediciones de la composición química relativa se realizan por medio de espectroscopia de rayos X dispersados. Se presenta también un estudio de las posibles reacciones químicas que puedan estar ocurriendo para la formación de la película de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , en base al análisis de la descomposición térmica del material precursor en función de la

temperatura. También se muestran espectros de infrarrojo y de espectrometría de masas para apoyar este estudio químico.

## SUMMARY

In this work the optical, structural and electrical properties of yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) thin films deposited by spray pyrolysis are studied.  $Y_2O_3$  thin films are considered a good candidate for the replacement of  $SiO_2$  in the microelectronic industry. The films were obtained from  $Y(acac)_3$  dissolved in  $N,N$ -DMF at a concentration of  $[0.03M]$ . The films were deposited on crystalline Si (100) and Si (111) substrates at temperatures in the range from 400 to 550 °C. The optical, structural and electrical characteristics of the films were dramatically improved when a mist of  $1H_2O-1NH_4OH$  or  $H_2O$  was simultaneously added during deposition of the films. A refraction index up to 1.867 and deposition rates lower than  $1 \text{ \AA}/\text{sec}$  are observed in the films. Infrared spectroscopy measurements indicate that the films resulted almost free from  $-OH$  bonds and carbon, when they are deposited with the addition of  $H_2O$  or  $1H_2O-1NH_4OH$ . X-ray diffraction patterns reveal that the films were polycrystalline and showed a cubic phase with a (400) preferred orientation, when the films were deposited with  $1H_2O-1NH_4OH$ . In addition, the relative chemical composition of the films was determined by Energy Dispersive Spectroscopy. The surface morphology of the films was analyzed in the Atomic Force Microscope. The films show a high degree of texturing, when they are deposited with  $1H_2O-1NH_4OH$ . Furthermore, these films show an average root mean square surface roughness in the range of  $60 \text{ \AA}$ . For the electrical characterization of the films, they were integrated in MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) structures. Current and capacitance versus voltage measurements were carried out in these structures.  $Y_2O_3$  films with a dielectric constant up to 13 were obtained for samples that were deposited with  $H_2O$  or  $1H_2O-1NH_4OH$ . In addition, the films can stand electric fields close to  $0.2 \text{ MV/cm}$ . Furthermore, an interface state density in the range of  $10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  at midgap of silicon was obtained in the films deposited with  $1H_2O-1NH_4OH$ .

In addition, we report a study of the possible chemical reactions that may be occurring during the deposition of these films. To achieve this task, a thermal analysis of the precursor is done as well as infrared and mass spectrometry measurements.

## 1. INTRODUCCIÓN

La investigación, síntesis y caracterización de materiales aislantes en película delgada es muy importante y de relevancia actual en la industria microelectrónica [Sci. Am. 1997]. La combinación óxido de silicio/silicio ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), ha sido la estructura por excelencia ampliamente utilizada en la industria microelectrónica para la fabricación de los circuitos integrados. La razón de esto, es que el óxido de silicio presenta un alto campo de rompimiento dieléctrico (10 MV/cm), una brecha de energía amplia ( $\approx 8$  eV) así como una constante dieléctrica de 3.9. Sin embargo, para espesores cercanos a los 30 Å, el  $\text{SiO}_2$  comienza a presentar una serie de problemas tales como tunelamiento y difusión de impurezas [E. P. Gusev, 2001]. Una posible alternativa para evitar estos problemas es el sustituir al  $\text{SiO}_2$  por aislantes de alta constante dieléctrica. Con este propósito han sido estudiados para este tipo de aplicaciones a óxidos tales como el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ), el óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), entre otros [M. Aguilar-Frutis, 1998], [J. J. Araiza, 2001]. El óxido de itrio en película delgada ha sido obtenido por una gran variedad de técnicas [R. Ivanic, 2001], [E.K. Evangelou, 2003], [V. Ioannou-Sougleridis, 2003], que con frecuencia son muy costosos. En este trabajo de investigación se informa de la síntesis por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y la caracterización de películas delgadas de óxido de itrio para su eventual aplicación en la industria microelectrónica. La técnica de rocío pirolítico es considerada como una técnica simple y económica que ha sido ampliamente utilizada para la obtención de una gran variedad de materiales y de óxidos metálicos de buena calidad [G. Blandenet, 1981]. En el desarrollo de esta tesis también se estudian las propiedades de películas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  cuando se adiciona simultáneamente al aerosol de la solución, un aerosol de agua o bien un aerosol que consiste de una mezcla de  $1\text{H}_2\text{O}/1\text{NH}_4\text{OH}$ . Estas adiciones que contienen agua ó agua-hidróxido de amonio mejoran notablemente las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de las películas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Las películas se obtienen con un alto índice de refracción (1.87), con características policristalinas, campos de rompimiento dieléctrico cercanas a 0.2 MV/cm, altas constantes dieléctricas ( $\approx 13$ ) y una baja densidad de estados de superficie ( $\approx 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ). Además se describe la reacción de descomposición del reactivo fuente de Itrio [ $\text{Y}(\text{acac})_3$ ] utilizando técnicas térmicas, apoyándonos también con las técnicas espectroscópicas de IR y Espectrometría de Masas, siendo el inicio en este tipo de estudios.



## 1.1 ANTECEDENTES

### 1.1.1 Películas Delgadas.

El estudio de materiales en película delgada constituye una rama de la investigación en la ciencia de los materiales. El origen de la era moderna en la tecnología de las películas delgadas esta mucho más ligada con el desarrollo de la tecnología del vacío. El surgimiento de las películas delgadas como una rama de la investigación corre de manera paralela con el desarrollo y adaptación de sondas de caracterización estructural y químico que proporcionan información en tiempo real y *in situ* durante el crecimiento ó deposito de las películas delgadas [J.E. Greene, 2003]. Las películas delgadas tienen diversas aplicaciones, pueden ser utilizadas como recubrimientos protectores y como cubiertas que reducen de manera considerable el desgaste de partes metálicas debido a su alta dureza. Por ejemplo una broca de acero puede recubrirse con una película delgada de nitruro de titanio (TiN) o carburo de tungsteno (WC) para impartir dureza y resistencia al desgaste. En los canceles de aluminio, por una oxidación debida al oxígeno presente en el aire se forma una película delgada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y esta capa mejora la resistencia y durabilidad del aluminio. Asimismo, aunque el consumidor no se da cuenta de ello, la mayoría de las botellas de vidrio están recubiertas con una película de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) para reducir las ralladuras, la abrasión y aumentar la lubricidad, es decir la facilidad con que las botellas pueden deslizarse unas con otras.

Otra aplicación es la decoración, como es el caso de edificios con estructura de vidrio reflejante, estos paneles de vidrio que forman las paredes exteriores tienen una delgada película metálica que refleja una cantidad considerable de la luz solar. El vidrio reflejante ofrece privacidad, y reduce ligeramente la temperatura del edificio cuando hace calor. También las películas delgadas son ampliamente usadas como recubrimientos ópticos en lentes para reducir la cantidad de luz reflejada en la superficie de la lente y para protegerla de las ralladuras. [Theodore L. Brown, 2004]

Por otro lado, las películas delgadas de materiales aislantes en particular los óxidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  entre otros presentan propiedades eléctricas interesantes tales como: capacitancia, constante dieléctrica, resistencia mecánica, campo de rompimiento dieléctrico, densidad de carga fija, densidad de estados de interfase etc. Gracias a estas propiedades, estas películas tienen una amplia aplicación en electrónica y microelectrónica y por lo tanto en la

fabricación de transistores en dimensiones demasiado pequeñas con los cuales se conforman los circuitos integrados.

### **1.1.2 Importancia del óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ) y sus ventajas.**

Para hablar del óxido de itrio y sus ventajas es conveniente saber algunos antecedentes del  $SiO_2$ . El sistema  $SiO_2/Si$  es un regalo de la naturaleza que ha dado lugar a toda la tecnología actual de los circuitos integrados [M.Gurvitch, 1987]. El  $SiO_2$  ha sido el material dieléctrico primario y es usado en los Transistores de Efecto Campo Metal-Oxido-Semiconductor (MOSFETs) [E. H. Nicollian, 1982]. Esto es debido a las propiedades que presenta el  $SiO_2$  y que a continuación se mencionan: constante dieléctrica 3.9, índice de refracción 1.46, estructura amorfa, densidad 2.2 ( $g/cm^3$ ), campo de rompimiento dieléctrico de 10 MV/cm, energía de banda prohibida de 9 eV y una densidad de estados de interfase de  $10^{10} eV^{-1} cm^{-2}$ . Sin embargo el  $SiO_2$  hoy en día esta ya muy cerca de su límite de escalamiento, ya que, si el dieléctrico compuerta continuara siendo el  $SiO_2$ , para la generación de los dispositivos de 50 nm (2009), deberá ser el espesor de la película de tan solo 10 Å y solamente serían pocas capas atómicas del  $SiO_2$  [ITRS, 2003]. Por lo que, en este orden de espesor el  $SiO_2$  perdería ya sus características óptimas dieléctricas, como consecuencia presentarían una serie de problemas o inconvenientes los dispositivos que hicieran uso de las películas delgadas de  $SiO_2$ . Problemas tales como una alta permeabilidad a los iones alcalinos, por ejemplo de  $Na^+$  y  $K^+$  entre otros, lo que provocaría pérdida de estabilidad [D.A. Buchanan, 1999], [G.D. Wilk, 2001]. Otro punto importante es la corriente de fuga, debida al tunelamiento (1-10 A/cm<sup>2</sup> aproximadamente) que se vuelve el mecanismo de fuga dominante en el diseño de los dispositivos [J.Kwo, et al 2001].

Ante los problemas antes mencionados es necesario buscar una solución alternativa. Por ejemplo, identificar un nuevo aislante con constante dieléctrica (K) sustancialmente grande comparada con la del  $SiO_2$  (K=3.9), de tal modo que el espesor del dieléctrico pueda incrementarse proporcionalmente.

Para entender mejor este punto se recurre al concepto de espesor del óxido equivalente. La capacitancia por unidad de área de un capacitor de placas paralelas con  $SiO_2$  como dieléctrico viene dado por:

$$\frac{C}{A} = \frac{K_{SiO_2} \epsilon_0}{d_{SiO_2}}$$

Donde  $K_{SiO_2} = 3.9$  y  $d_{SiO_2}$  es el espesor de la capa de  $SiO_2$ .

Para que un óxido alternativo tenga la misma capacitancia por unidad de área que el  $SiO_2$

( $\frac{C}{A} = \frac{K_{\text{óxido}} \epsilon_0}{d_{\text{óxido}}}$ ), se debe cumplir que:

$$\frac{K_{SiO_2}}{d_{SiO_2}} = \frac{K_{\text{óxido}}}{d_{\text{óxido}}}$$

Entonces  $d_{SiO_2} = d_{\text{óxido}} \frac{K_{SiO_2}}{K_{\text{óxido}}}$ . Por ejemplo, la misma capacitancia por unidad de área que

tendría una película de  $SiO_2$  de 11 Å de espesor se lograría con un óxido alternativo de espesor de 44 Å que tuviese una constante dieléctrica de 16. Así, el espesor del óxido equivalente es de 11 Å, para un dieléctrico con constante dieléctrica de 16.

Un cierto número de óxidos metálicos han sido estudiados con tal propósito por ejemplo  $Al_2O_3$  ( $K=8$ ),  $Ta_2O_5$  ( $K=23$ ),  $ZrO_2$  ( $K=16$ ),  $TiO_2$  ( $K=80$ ) entre otros.

La idea principal de utilizar materiales de alta constante dieléctrica es para incrementar el espesor real de la película y así reducir la corriente de fuga y mejorar su funcionalidad. Además de la alta constante dieléctrica, el óxido alternativo debe tener las siguientes propiedades: una alta estabilidad química, una alta resistencia a la radiación ionizante, tener un espesor uniforme, alta conductividad térmica y baja permeabilidad a impurezas de tipo alcalino, etc. Todas estas características son necesarias para que estos materiales sean considerados como buenos candidatos para aplicaciones en microelectrónica. Para estas aplicaciones se requiere que además las películas tengan una buena homogeneidad y baja rugosidad superficial [M. Aguilar-Frutis, 1998].

Por lo anterior, existe mucho interés en la tecnología de las películas delgadas la obtención de materiales de alta constante dieléctrica. Un muy buen candidato es el óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ). El  $Y_2O_3$  tiene varias ventajas, a continuación se enlistan algunas de ellas. El  $Y_2O_3$  en película delgada presenta una constante dieléctrica de 12-18 [J.J. Araiza, (2001)]. Tiene una estabilidad muy marcada comparada con el  $SiO_2$ , por ejemplo su energía libre de formación (a 25 °C por átomo de oxígeno) es -140 Kcal, comparado con -95 Kcal para el  $SiO_2$ . En otras palabras, es

mucho más espontánea la reacción de formación del  $Y_2O_3$  debido a que el Itrio es un metal muy activo y se oxida con relativa facilidad en el aire [Ma G. Osuna, 2004].

El punto de fusión del  $Y_2O_3$  es de 2410 °C (1720 °C para el  $SiO_2$ .) [M.Gurvitch, 1987]. Adicionalmente, presenta propiedades físicas relevantes tal como una amplia brecha de energía (5.5eV), una alta estabilidad cristalina [Swamy, 1999], una rigidez mecánica alta [J. Gaboriaud, 1981] y un alto índice de refracción ( $n \cong 2$ ) [Y. Guyot, 1996]. Otra propiedad atractiva del  $Y_2O_3$  es su constante de red  $a$  ( $Y_2O_3$ ) =10.06 Å, el cual se acopla con el parámetro de red del silicio  $a$  (Si) X 2 =10.86 Å. [Sheng –Yue Wang, 2002], [R.J. Gaboriaud,] y [F. Paumier, 2003]. Por todas las propiedades antes mencionadas, hacen del  $Y_2O_3$  uno de los candidatos más prometedores para estudiarlo como posible sustituto del  $SiO_2$  para aplicaciones en microelectrónica.

Por otro lado, es importante mencionar que el  $Y_2O_3$  es un material que tiene posibles aplicaciones en recubrimientos antireflejantes y de protección y también para espejos de interferencia. Esto es debido a que presenta valores altos de resistencia eléctrica ( $10^{11}$ - $10^{12}$   $\Omega$ m) y de campo eléctrico ( $10^8$ -  $10^9$  V m<sup>-1</sup>), también muestra pérdidas dieléctricas bajas (0.01-0.03) y buena transparencia con poca difusión de luz en un amplio rango espectral. [R. Ivanic, 2001].

Este material también tiene otras aplicaciones tal como aislante dieléctrico en equipos electroluminiscentes y como guía de ondas [Takayuki Hirai, 2004]. Tiene además habilidad para ser un material matriz para átomos de tierras raras (lantánidos), tales como el Europio ó Tulio, por lo que funciona como un material luminiscente. El  $Y_2O_3$  dopado con Europio es conocido como el fósforo rojo [S. L. Jones, 1997].

También dentro de las aplicaciones del  $Y_2O_3$  se ha probado en estructuras de capacitores MIM (Metal-Aislante-Metal) presentando un buen valor de constante dieléctrica, estas estructuras MIM serán requeridas para la siguiente generación de chips de radiofrecuencia [C. Durand, 2004].

Varias técnicas de depósito han sido utilizadas para la obtención de las películas delgadas de  $Y_2O_3$  y pueden ser clasificadas en: Deposición de vapores físicos (PVD) y deposición de vapores químicos (CVD). Dentro de las técnicas PVD son ampliamente utilizados la Deposición de láser pulsado [K. G. Cho, 1998], el Espurreo por radio frecuencia- magnetron

[J. J. Araiza, 2001], la Evaporación de haz electrónico [R.J. Gaboriaud, 2004] la Epitaxia de haces moleculares [V. Ioannou-Sougleridis, 2004], el Espurreo por haz de iones [F. Plumier, 2003], la Ablación láser [R.J. Gaboriaud, 2002], etc. Sin embargo, es importante mencionar que la mayoría de las técnicas PVD no se pueden ajustar a escalas grandes para procesamientos CMOS sobre obleas de silicio de 200-300mm. Los procesos por espurreo no son convenientes debido a posibles daños eléctricos inducidos en la región del canal debido a que este es extremadamente sensible en los dispositivos CMOS. Debido a lo anterior, las técnicas CVD son más preferidas, dentro de estas podemos mencionar la Deposición de vapores químicos con metal-orgánicos y plasma asistida (PE- MOCVD) [C. Durand, 2004], Rocío pirolítico [S. Y. Wang, 2002], Pirolisis [H. Ono 2001], sol gel [T. Nishide, 2001], deposición de vapores químicos con metal-orgánicos y plasma asistida a baja presión (LP-PE-MOCVD) [D. Niu, 2002] y Deposición de capas atómicas (ALD) [Markku Leskelä, 2003]. En este trabajo utilizamos el método de rocío pirolítico ultrasónico debido a que es una técnica muy versátil, puede ajustarse a escalas grandes de deposición y sobre todo, por que es muy económica, además de que ha sido muy poco utilizada para el deposito del  $Y_2O_3$ . Debido a la gran versatilidad de esta técnica, cuando se agrega vapor de agua de manera simultánea a la solución de la sal metálica, se ha encontrado que pueden existir notables mejorías en las propiedades de algunas películas. [M Aguilar Frutis 1998].

En la literatura científica de las películas delgadas de óxidos metálicos se muestran resultados muy importantes de las propiedades físicas encontradas en el  $Y_2O_3$ . A continuación se mencionan los resultados que han encontrado otros autores.

S. Y. Wang, empleando la técnica de rocío pirolítico reporta haber obtenido películas delgadas depositadas sobre c-Si (100) con espesores en el rango de 0.8-4.0 $\mu$ m, con una orientación preferencial (101) y una estructura hexagonal del  $Y_2O_3$ . [S. Y. Wang, et al. 2002].

Utilizando el método de pirolisis H. Ono y T. Katsumata encontraron que los óxidos tanto de Itrio como de las tierras raras (lantánidos), resultan ser amorfos a 400 °C y policristalinos a 600°C. Además todos estos óxidos presentan una estructura cúbica, excepto el  $La_2O_3$ . También la orientación (111) resulto ser la dominante en todos los óxidos excepto el  $Eu_2O_3$  [H. Ono y T. Katsumata, 2001].

Utilizando métodos como deposición de láser pulsado, evaporación de haz electrónico y espurreo por haz de iones R.J. Gaboriaud, sintetizó películas delgadas policristalinas de  $Y_2O_3$  con orientación preferencial (222) usando como sustrato c-Si (100). [R.J. Gaboriaud, 2004]

Películas policristalinas de  $Y_2O_3$  con orientaciones (222), (400), (440) y (622), son obtenidas al tratarlas térmicamente en ambiente de  $O_2$  a  $700^\circ C$ . Estas películas se obtuvieron por la técnica de deposición de vapores químicos con metal-orgánicos y plasma asistida (EP-MOCVD) [C. Durand, 2004].

Evangelou et al. utilizando la técnica de espurreo de radiofrecuencia magnetrón encontraron subóxidos de Itrio e  $Y_2O_3$  cúbico. Sin embargo, con el tratamiento térmico las cristalitas de la fase cúbica fueron más grandes y fuertemente orientadas a los planos (111) paralelos al sustrato [E.K. Evangelou, 2003].

Investigaciones por experimentos con difracción de rayos X a películas delgadas de  $Y_2O_3$  sobre silicio indicaron tener una estructura texturizada en la dirección cristalográfica (111), la cual es la dirección de crecimiento, la técnica utilizada fue la de espurreo de haz de iones [F. Paumier, 2002]

Markku Leskelä menciona que los resultados de la caracterización eléctrica del  $Y_2O_3$  son ciertamente influenciados por el espesor de la capa de  $SiO_2$ , de hecho se ha comentado que una capa ultra-delgada de  $SiO_2$  puede en algunos casos ser benéfico para asegurar una buena característica de interfase [Markku Leskelä, 2003].

Adicionalmente, mediante el microscopio de transmisión se ha encontrado en la interfase entre el sustrato y la película dos regiones; una brillante debida a la capa de  $SiO_2$  y otra oscura, debida a la formación del silicato  $YSiO$ . En este los enlaces dependen fuertemente del tamaño del radio iónico del metal.

El  $Y_2O_3$  sintetizado con el proceso de ALD utilizando  $Y(thd)_3$  y ozono ( $O_3$ ) reportan la formación de una capa interfacial de  $SiO_2$  con espesor de 11-14 Å, probablemente debido a la condición fuertemente oxidante del ozono. Esta capa de  $SiO_2$  reacciona con la película de  $Y_2O_3$  durante el tratamiento térmico formando un silicato. [Markku Leskelä, 2003].

Utilizando la técnica de Ablación láser pulsado M.E. Hunter, et al. encontraron que llevando a cabo un tratamiento térmico a las películas de  $Y_2O_3$  depositadas sobre Si (111) en ambiente de  $O_2$  se mejora la curva C-V dando una capacitancia de 85 pF. Este mejoramiento se debe a la

formación de  $\text{SiO}_2$  amorfo en la interfase de la película y el sustrato durante el tratamiento térmico, originando con esta capa una capacitancia en serie. [M.E. Hunter, 2000].

Un elemento que queda presente como residuo en la mayoría de las películas delgadas que son depositadas utilizando precursores metalorgánicos, es el Carbono. Por análisis de EDS se ha encontrado que la presencia de carbono está asociado muy probablemente a los reactivos orgánicos utilizados en el proceso de deposición. [G.Reyna-García et al. 2004]. Respecto a la presencia de carbono [J. Guzmán-Mendoza 2004] ha encontrado, utilizando la técnica de rocío pirolítico como técnica de depósito de películas delgadas, que cuando hay una mayor concentración de la solución fuente del metal hay un incremento en el contenido de carbono en las películas. De hecho se ha investigado, que el carbono está presente en la superficie de las películas como una contaminación orgánica y también como carbono atrapado en el crecimiento de las películas, esto fue revelado por C. Durand et al. realizando estudios por XPS en películas obtenidas por la técnica de EP- MOCVD. Adicionalmente, han reportado la incorporación de residuos orgánicos en las películas a temperaturas bajas debido a una incompleta descomposición del precursor. Esto es confirmado por mediciones de IR que muestran dos bandas anchas centradas en  $1520$  y  $1400 \text{ cm}^{-1}$  bandas asignadas a C-O y C-H en el modo de estiramiento. Sin embargo tratamientos térmicos a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  reducen las impurezas de carbono en la película por lo que un tratamiento térmico posterior al depósito puede reducir el contenido de carbono en las películas.

Trabajos previos han mostrado que la presencia de carbón modifica las características de conducción eléctrica de las películas, en particular la resistividad de estas disminuye cuando la cantidad de carbono es incrementado [M. Aguilar-Frutis, 2001].

Utilizando la técnica de caracterización de Microscopia de Fuerza Atómica, S.Y. Wang et al, reportan en sus estudios realizados, donde emplean la técnica de spray pirolisis, que la película obtenida está constituida por partículas esféricas con un tamaño  $<100\text{nm}$  ( $1000 \text{ \AA}$ ). Por otro lado este autor demuestra que la rugosidad superficial es disminuida cuando la concentración de la solución también es disminuida. [S. Y. Wang, 2002].

Duran et al. argumentan que un bajo campo de rompimiento dieléctrico y una corriente de fuga alta se debe a la cristalización de las películas obtenidas por la técnica de EP- MOCVD. H. Ono et al. reportan sin embargo, que la corriente de fuga es disminuida por la policristalización de la película obteniendo un valor del orden de  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>. Por otro lado mencionan también haber encontrado valores de constante dieléctrica (K) entre 6 y 10, en las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [H. Ono y T. Katsumata, 2001]

También se han reportado las características eléctricas de películas dieléctricas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crecidas en substratos de c-Si (001) por medio de la técnica de MBE y empleando capacitores Metal-Oxido-Semiconductor (MOS). Reportan haber obtenido valores de estados de interfase del orden de  $10^{12}$  cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup>. Sobre todo esta respuesta es debida a la presencia de una capa interfacial de SiOx. Además, estas películas dieléctricas presentaron una constante dieléctrica de ~9, [V. Ioannou-Sougleridis, 2003].

Por otro lado E.K. Evangelou et al. investigaron al oxido nativo interfacial entre la película dieléctrica y el substrato encontrando que presenta un espesor en el rango de 1.2 a 1.4 nm. También obtuvieron un valor alto de la constante dieléctrica ( $K= 15$ ) para las películas que no fueron sometidas a un tratamiento térmico. Por otro lado, también encontraron que la corriente de fuga es mucho mayor en películas que no son tratadas térmicamente. Asimismo un número de publicaciones recientes sobre materiales alternativos de alta constante dieléctrica muestran que aún para películas muy delgadas esto es verdad ya que algunas películas policristalinas muestran una corriente de fuga considerablemente muy baja comparada con películas amorfas o epitaxiales. [E.K. Evangelou, 2003].

Finalmente también se han preparado películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> únicamente oxidando al Itrio sobre la oblea de Silicio en un horno a temperaturas de 500-700 °C. Estas películas mostraron buenas propiedades eléctricas tales como: una baja corriente de fuga ( $10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup>) y un moderado campo de rompimiento dieléctrico (4 MV/cm), la suma de las cargas fijas y de las cargas atrapadas en la interfase fue del orden de  $(6-9) \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup> y la densidad de estados de interfaz cercano a la mitad de la brecha de energía del silicio es de  $(1-2) \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup> eV<sup>-1</sup> [M.Gurvitch, 1987].



## 1.2 OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo de tesis son los siguientes:

1. Encontrar las condiciones experimentales de depósito para la obtención de películas de óxido de itrio de buena calidad óptica, estructural y eléctrica para su posible aplicación eventual en microelectrónica, empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico a partir de una fuente metalorgánica.
2. Caracterizar desde el punto de vista óptico, estructural y eléctrico a las películas delgadas de  $Y_2O_3$  obtenidas con la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
3. Estudiar la posible ruta de descomposición del reactivo fuente (acetil acetato de Itrio) para la obtención de las películas de óxido de itrio.

## 2 FUNDAMENTOS TEORICOS

### 2.1 MÉTODO DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.

Dentro de la gran variedad de técnicas de depósito de materiales en película delgada, la técnica de depósito por rocío pirolítico es considerada como una técnica simple, económica y versátil que ha conducido a obtener una gran variedad de materiales de buena calidad. A grosso modo la técnica se conforma de dos partes; el área de generación y transporte del aerosol y el área de pirolisis (Fig. 2.1). En el área de generación del aerosol una solución conteniendo el material a ser depositado es transportada en forma de aerosol hacia las cercanías de un substrato a ser recubierto ubicado en la zona de pirolisis. El spray o aerosol puede ser generado de manera neumática o bien de manera ultrasónica. [G. Blandenet, 1981].

Desde el punto de vista de la teoría, al hacer enfocar un haz ultrasónico sobre la superficie de un líquido un geiser ultrasónico se forma y al mismo tiempo los efectos de cavitación dentro de la solución líquida y las vibraciones producidas sobre la superficie, dan lugar a la formación de un aerosol, como se muestra en la Fig. 2.1.

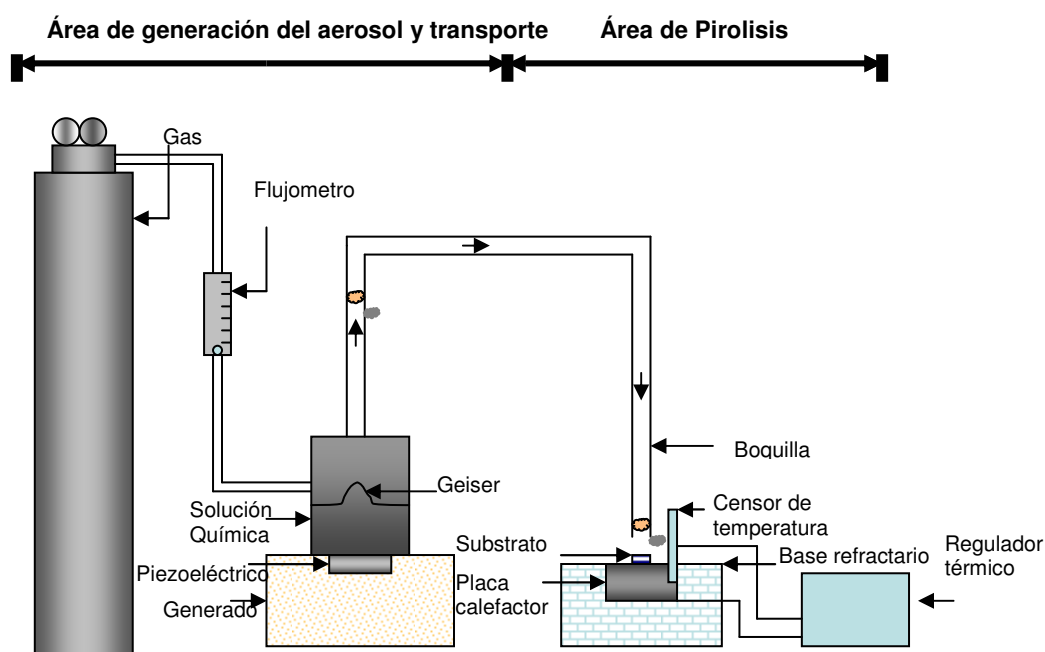


Fig. 2.1 Formación del Geiser para la producción del Aerosol

Las propiedades del aerosol dependen de parámetros como la tensión superficial ( $\sigma$ ) y la densidad del líquido ( $\rho$ ) principalmente, así como de la frecuencia ( $\nu$ ) e intensidad del haz de ultrasonido.

Se puede mostrar que el diámetro de las gotas que conforman el aerosol esta en función de los parámetros antes mencionados y esta dado por la siguiente expresión:

$$d = k \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho\nu^2} \right)^{1/3}$$

Una vez que el aerosol es generado, este es transportado hacia la superficie del sustrato caliente por medio de un gas de arrastre, generalmente aire. Es sobre el sustrato en donde, debido a los efectos del calor, se lleva cabo una reacción de pirolisis cuyo resultado es la formación de un nuevo material en forma de película delgada Fig.2.2

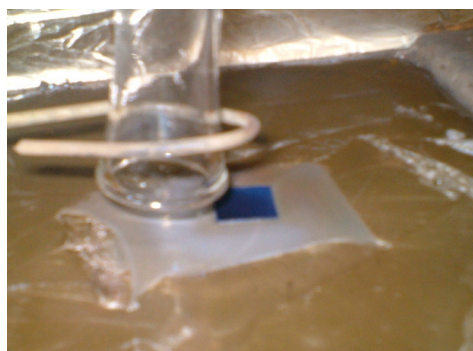


Fig.2.2 Baño de estaño donde se lleva a cabo la reacción de pirolisis

En esta técnica de depósito, las propiedades de la película así como la tasa de depósito, dependen de un número de parámetros experimentales, tales como; la temperatura del sustrato, la rapidez de flujo del aerosol y del gas de arrastre, la distancia entre la boquilla y el sustrato y la concentración de la solución química, [G. Blandenet, 1981]. Dada la versatilidad de la técnica de rocío pirolítico, es posible implementarla de tal modo que dos o más aerosoles puedan ser dirigidos de forma simultánea para obtener una película con diferentes propiedades físicas. Por ejemplo, en trabajos previos se ha encontrado que las propiedades físicas de las películas son en algunos casos fuertemente mejoradas cuando al aerosol de la solución química durante el depósito de la película, se adiciona de manera simultánea un aerosol de H<sub>2</sub>O [M. Aguilar-Frutis, 1998].

Dependiendo de las condiciones experimentales del depósito (temperatura, flujo de gas, geometría de la zona de reacción etc.) el proceso de rocío pirolítico va a corresponder a uno de los procesos mostrados en la figura 2.3. La descripción de cada etapa es como sigue:

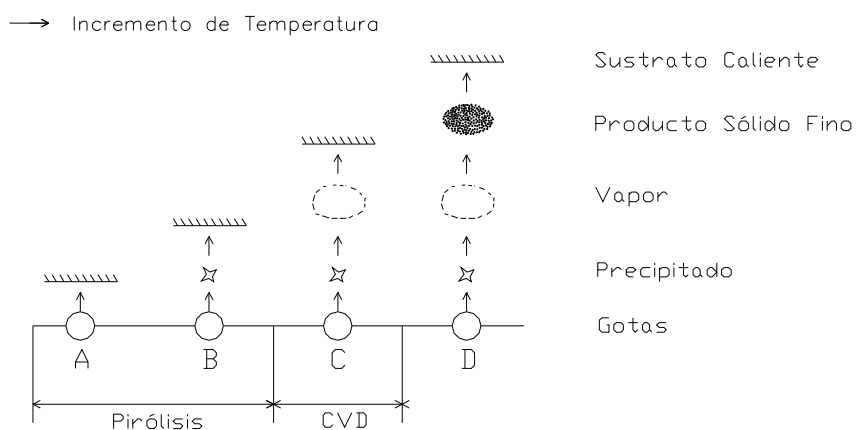


Fig.2.3 Descomposición de la solución en función de la temperatura.

Proceso A: La gota llega tal cual al sustrato, el solvente se evapora allí y deja un precipitado seco, para después descomponerse.

Proceso B: El solvente se evapora antes de que alcance la superficie, el precipitado se impacta sobre la superficie del sustrato en donde ocurre la descomposición.

Proceso C: El solvente se evapora a medida que las gotas se acercan al sustrato, luego el precipitado se sublima y el vapor se difunde en el sustrato para permitir que ocurra una reacción heterogénea sobre el. Este es conocido como un proceso CVD (Deposito de Vapor Químico). Sin embargo, para que el proceso pueda considerarse como CVD se deben cumplir dos factores:

- a) Químico: Se considera que los compuestos se evaporan sin descomponerse. Además que la reacción de pirolisis se lleva a cabo sobre el sustrato en la fase vapor.
- b) Físico: El factor físico más importante es la temperatura del ambiente que se relaciona con la temperatura del sustrato.

Proceso D: La fase vapor de la sal reacciona antes de llegar al sustrato produciéndose un polvo fino debido a que la temperatura es mayor y el sólido fino se deposita en la superficie del sustrato [G. Blandenet, 1981]. De esta forma dependiendo de las condiciones experimentales del depósito, el proceso de rocío pirolítico va a corresponder a uno u otro de los casos descritos arriba. Normalmente para la obtención de un gran número de películas delgadas, las condiciones son tales que ellas se depositan bajo un proceso de depósito de vapor químico.

A continuación se mencionan brevemente algunos conceptos asociados con las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo de tesis.

## 2.2 TECNICAS EXPERIMENTALES PARA LA CARACTERIZACION DE MATERIALES.

Algunas de las técnicas descritas a continuación de manera breve, se emplean para caracterizar materiales en película delgada otras de ellas se aplican a materiales en general, en forma de bulto o en polvo.

### **2.2.1 Elipsometria de una longitud de onda.**

La elipsometria es una técnica no destructiva que mide el cambio que sufre el estado elíptico polarizado de la luz cuando esta es reflejada desde la superficie de una muestra. Este cambio es interpretado en términos de las propiedades de la superficie. Para una capa depositada sobre un sustrato, el espesor e índice de refracción de la película pueden ser determinados, siempre y cuando las constantes ópticas del sustrato sean conocidas, [E.D. Olsen, 1975].

### **2.2.2 Espectroscopia Infrarroja.**

Ésta es una técnica de análisis estructural no destructiva de sustancias orgánicas e inorgánicas. Es conocido que cuando un haz de radiación infrarroja incide sobre una sustancia, una fracción es absorbida y otra es transmitida. Cuando la frecuencia de la radiación coincide con la frecuencia característica de vibración del material, ocurre el fenómeno de resonancia, con la consecuente absorción de energía.

Ya que una sustancia puede absorber energía sólo para determinadas frecuencias, que dependen de su composición y estructura, su espectro de transmisión IR se caracteriza por una serie de bandas de absorción o valles en la transmisión. Esto permite conocer el tipo y características de los enlaces que forman a la sustancia, [R.M. Silverstein, 1991].

### **2.2.3 Espectroscopia de rayos-X Dispersados.**

La espectroscopia de rayos X dispersados (EDS), se basa en el análisis de los rayos X característicos de los átomos. Debido a la interacción de electrones con los átomos de un material, se sabe que cuando algunos electrones son expulsados de sus niveles atómicos, ellos son llenados nuevamente por otros electrones de niveles superiores con la consecuente emisión de rayos X característicos. Esta energía es característica ó propia de cada átomo y por lo tanto la medición de esta energía revela la composición atómica del material de donde provienen. [J.I. Goldstein, 1984].

### **2.2.4 Difracción de rayos X.**

Una técnica no destructiva muy importante que ha sido usada en el estudio de la estructura cristalina de los sólidos es la difracción de rayos X.

Cuando los rayos X interaccionan con los electrones de los átomos de la materia dan lugar a fenómenos tales como la dispersión. Cuando esta dispersión es originada por un cristal, se llevan a cabo interferencias constructivas y destructivas entre los rayos dispersados. Ya que las distancias entre los átomos, que son los centros de dispersión, son del mismo orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación ( $0.1-3\text{Å}$ ), el resultado que se obtiene es la difracción cuando la dispersión produce una interferencia constructiva. La expresión matemática donde se relacionan las variables distancia entre planos del cristal  $d$ , longitud de onda de la radiación  $\lambda$  y el ángulo  $\theta$  al que se está tomando la difracción, es la conocida como la ley de Bragg. La difracción ocurre siempre y cuándo se satisfaga la ley de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ). La difracción de rayos X proporciona entre otras cosas información de constantes de red, orientación de monocristales y orientaciones preferenciales de policristales.

Generalmente en el caso de películas delgadas se adopta la geometría de ángulo rasante, [Anthony R. West, 1984].

### **2.2.5 Microscopía de fuerza atómica.**

El microscopio de fuerza atómica (MFA) es una herramienta que permite estudiar la morfología superficial de los materiales. Permite también la adquisición de imágenes tridimensionales de los detalles de la superficie de los sólidos

El MFA rastrea la superficie de un sólido por medio de una punta de prueba que está localizada en el extremo libre de una lamina (cantilever). Las fuerzas que existen entre la punta y la muestra hacen que la lamina se doble o defleccione hacia arriba o hacia abajo. Un fotodetector mide la deflexión del cantilever a medida que la punta barre a la muestra. Las deflexiones del cantilever permiten, mediante el uso de una computadora, generar un mapa de la topografía superficial. Los microscopios de fuerza atómica pueden ser utilizados para estudiar materiales aislantes, semiconductores y conductores, [P.K.Hansma, 1988].

### **2.2.6 Espectrometría de masas.**

La espectrometría de masas consiste en bombardear a las moléculas con electrones de alta energía hasta romperlas. Los análisis de las masas de los fragmentos resultantes permiten conocer la masa molecular e indicar acerca de la estructura de los grupos funcionales. Un espectrómetro de masas ioniza y rompe a las moléculas en un alto vacío, separa los iones de acuerdo a sus masas y registra la abundancia de los iones de cada una de las masas. Un espectro de masas es una grafica de barras en donde el eje de las x son las masas y en el eje de las y es la abundancia relativa de cada uno de los iones de acuerdo a su masa. Uno de varios métodos para ionizar es el de impacto electrónico y para separar se emplea el método de deflexión magnética. El catión que corresponde a la masa de la molécula original se llama ion molecular, [R.M. Silverstein, 1991].

### **2.2.7 Análisis termogravimétrico.**

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico, que examina el cambio de masa de una sustancia en función de la temperatura. Todos los cambios de fase de una sustancia involucran una absorción o liberación de calorías. La razón de esto, es que cada sólido tiene su propia capacidad calorífica, es decir, en cada material hay un contenido de calor característico que depende de la composición de átomos del sólido de la naturaleza vibracional de estos, así como la estructura del sólido. Por otro lado no todos los cambios térmicos sufren un cambio

de masa en la muestra (ejemplo la fusión, cristalización) pero hay otros fenómenos térmicos muy importantes como son: oxidación, reducción y la descomposición, que si involucran modificaciones de masa, [Anthony R. West, 1984].

### **2.2.8 Corriente y capacitancia contra voltaje.**

Las propiedades eléctricas de películas delgadas son de gran importancia práctica y de mucho interés teórico. Las películas delgadas aislantes han sido estudiadas para aplicaciones tanto de tipo pasivo como activo. En el primer tipo de aplicación están aquellas para aislar eléctricamente componentes o dispositivos conductores. El concepto tradicional de un aislante es el de un material que posee muy pocos portadores de carga o esta libre de ellos a temperatura ambiente y esto es una consecuencia del ancho de su banda prohibida. Ejemplos de estos materiales incluyen a óxidos tales como al dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), al óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), al óxido de tántalo ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), o bien a algunos nitruros, tales como el nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y el nitruro de aluminio ( $\text{AlN}$ ), entre otros más.

La información con respecto a la integridad eléctrica o propiedades eléctricas de algún aislante en forma de película delgada puede ser conocida realizando mediciones de corriente y capacitancia contra voltaje ( $I$  vs.  $V$  y  $C$  vs.  $V$ ), en estructuras Metal-Oxido-Semiconductor (MOS), ver Fig. 2.4. El capacitor MOS se conforma en por un electrodo metálico comúnmente aluminio, el óxido o película delgada aislante de algún tipo y el semiconductor por ejemplo silicio sobre el cual la película es crecida o bien depositada. El capacitor o estructura MOS tiene las ventajas de simplicidad de fabricación y análisis. La fabricación del capacitor MOS requiere del mismo proceso usado en la fabricación de circuitos integrados y por lo tanto los capacitores MOS son utilizados para monitorear los procesos de fabricación de circuitos integrados.

En el análisis de las características eléctricas se investigan principalmente los elementos que hacen de un dieléctrico un buen aislante. Los aspectos de mayor interés que se estudian son la región en la interfaz dieléctrico-semiconductor, la rigidez dieléctrica, la constante dieléctrica, la corriente de fuga, cargas fijas en el aislante, el almacenamiento de carga y la estabilidad de la estructura, entre otras.



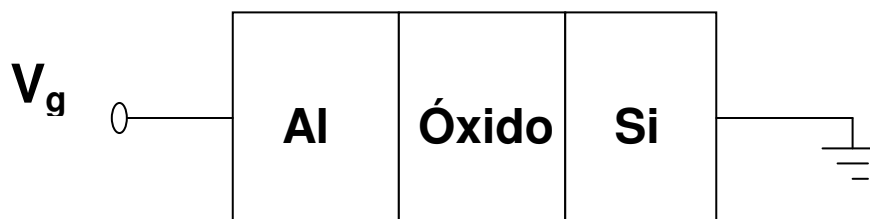


Fig. 2.4 Estructura MOS (Metal-Oxido-Semiconductor).

Describiremos a continuación algunos conceptos asociados con las mediciones de I-V y C-V.

### 2.2.9 Mediciones de corriente-voltaje (I-V).

Consiste en aplicar un voltaje en forma de rampa a la estructura MOS y medir la corriente que pasa a través del óxido. Dentro del transporte eléctrico en películas delgadas se puede hablar de dos clasificaciones; aquella cuya característica de conducción depende de la barrera, es decir de la interfase entre el contacto metálico y el aislante y aquella otra cuya característica de conducción depende del bulto, es decir, de la película misma.

La aplicación de campos eléctricos a través de películas aislantes puede algunas veces provocar la destrucción del material. Este es el fenómeno conocido como rompimiento dieléctrico. El campo de rompimiento dieléctrico se define como el campo eléctrico al cual el aislante pierde sus propiedades dieléctricas y se vuelve conductor. Este rompimiento parece ser el resultado del exceso de carga en un electrodo que provoca eventualmente una descarga de corriente. El rango típico del campo de rompimiento dieléctrico en algunas películas es del orden de  $10^5$  a  $10^7$  V/cm.

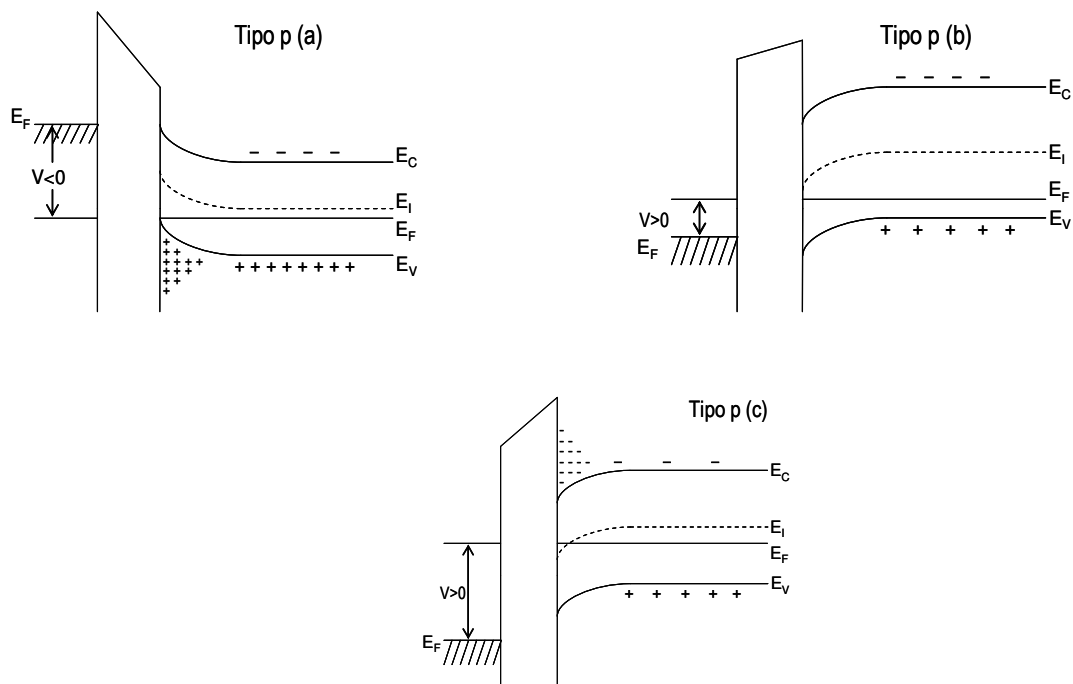
### 2.2.10 Mediciones de capacitancia-voltaje (C-V).

Debido a que las propiedades del capacitor MOS han resultado ser útiles en el diagnóstico y calidad del óxido, es importante conocer lo que ocurre cuando a la estructura MOS se le aplican ciertos voltajes.

En la Fig. 2.4 se muestra una estructura MOS que tiene como sustrato una oblea cristalina de silicio, después una capa de óxido y finalmente un contacto metálico de aluminio que sirve de compuerta y en el cual se aplica un voltaje  $V_g$ .

Cuando un capacitor MOS ideal está polarizado con voltajes positivos o negativos, básicamente pueden existir tres casos en la superficie del semiconductor (Fig. 2.5). Considerando como semiconductor al silicio de tipo-p y si se aplica un voltaje negativo ( $V_g < 0$ ) a la placa metálica, el tope de la banda de valencia se dobla hacia arriba y está más cercano al nivel de Fermi  $E_F$ , Fig. (2.5a). Para un capacitor MOS ideal, no hay flujo de corriente en la estructura, tal que el nivel de Fermi permanece constante en el semiconductor. Dado que la densidad de portadores depende exponencialmente de la diferencia de energía ( $E_F - E_V$ ), este doblamiento de bandas origina una acumulación de portadores mayoritarios (hoyos) cerca de la superficie del semiconductor. Este es el conocido caso de “acumulación”. En este caso la capacitancia de la estructura MOS se debe únicamente a la presencia del óxido y ésta alcanza un valor máximo dado por  $C_o = \frac{\kappa\epsilon_0 A}{d}$ . En donde  $\kappa$  es la constante dieléctrica del óxido,  $A$  es el área del capacitor y  $d$  es el espesor de la película de óxido.

Cuando se aplica un pequeño voltaje positivo ( $V_g > 0$ ), las bandas se doblan hacia abajo y los portadores mayoritarios se agotan. Este es el caso de “agotamiento”. Aquí la capacitancia total disminuye debido a que los huecos son repelidos de la interfase Si-O quedando una región o espacio libre de carga conocida como región *agotada*, (Fig. 2.5b). Por lo que al existir un desplazamiento de la carga el semiconductor actúa como un dieléctrico provocando que se tengan 2 capacitores; uno debido al óxido y el otro debido a la región agotada del semiconductor. En esta situación el valor de la capacitancia resultante es menor. Cuando se aplica un voltaje positivo grande, las bandas se mueven aún más hacia abajo tal que el nivel intrínseco  $E_i$  en la superficie cruza el nivel de Fermi  $E_F$ , (Fig. 2.5c). En este punto, el número de electrones (portadores minoritarios) en la superficie es mayor que el de hoyos, así pues la superficie se invierte y este es el caso de “inversión”.



**Fig.2.5** Diagrama de bandas para una estructura ideal Metal-Oxido Semiconductor tipo P, bajo diferentes voltajes aplicados (a)  $V < 0$  acumulación; (b)  $V > 0$  agotamiento; (c)  $V > 0$  inversión.

Las características ideales de capacitancia-voltaje se muestran en la figura 2.6 para una señal de prueba de alta frecuencia (curva continua). En este caso todo el incremento de la carga aparece en el borde de la región de agotamiento. Sin embargo, a bajas frecuencias (cuasistática) los portadores minoritarios (electrones) pueden seguir la variación del voltaje en CA e intercambiar carga con la capa de inversión. En este caso la capacitancia se eleva, ya que sólo  $C_o$  es la involucrada. Este comportamiento se muestra también en la Fig. 2.6 (curva punteada).

Para el semiconductor tipo-n, se obtienen resultados similares. Sin embargo, la polaridad del voltaje debe cambiarse en el semiconductor tipo-n, [Milton Ohring, 1992].

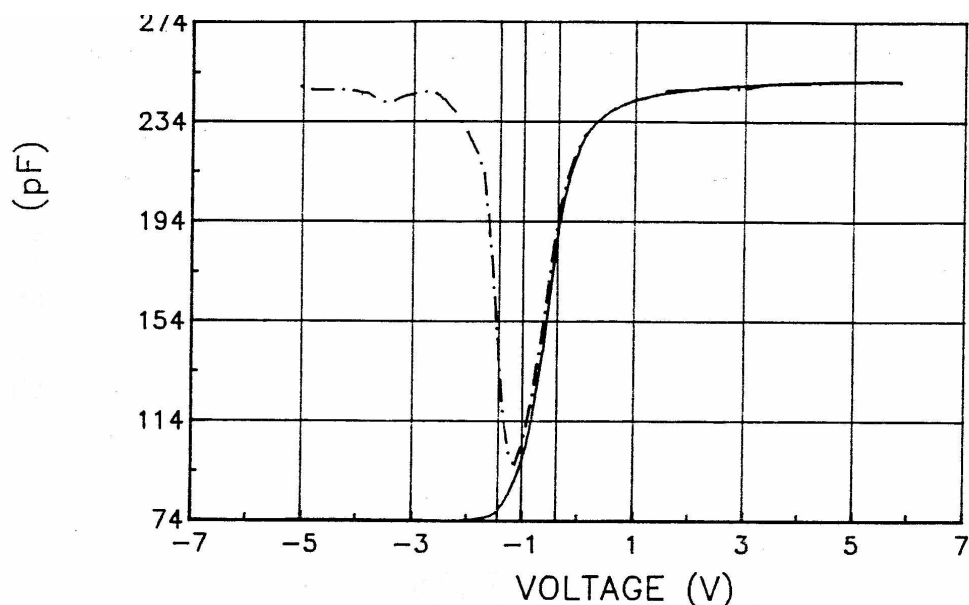


Fig. 2.6 Capacitancia en alta frecuencia (—) y cuasiestática (...) en función del voltaje

Finalmente es necesario comentar que los semiconductores, así como metales y aislantes, tienen estados de superficie que localizan portadores en un lugar dado en la superficie. A grosso modo existen dos tipos de estados de superficie; los intrínsecos y los extrínsecos. Los estados de superficie intrínsecos son los originados por la terminación de una red perfecta, es decir, por el rompimiento abrupto de periodicidad en la estructura cristalina de los átomos. Los estados de superficie pueden también ser reconocidos como aquellos que son debidos a los enlaces de los átomos de la superficie que quedan sin enlazarse.

Los estados superficie son estados localizados y se comportan como trampas ubicadas en la superficie, introduciendo así estados de energía en la banda prohibida cerca de la superficie. Dado que los estados de superficie pueden intercambiar carga con la banda de conducción o de valencia, aparece una capacitancia adicional  $C_{it}$  que no se haya presente en el modelo ideal de un capacitor MOS.

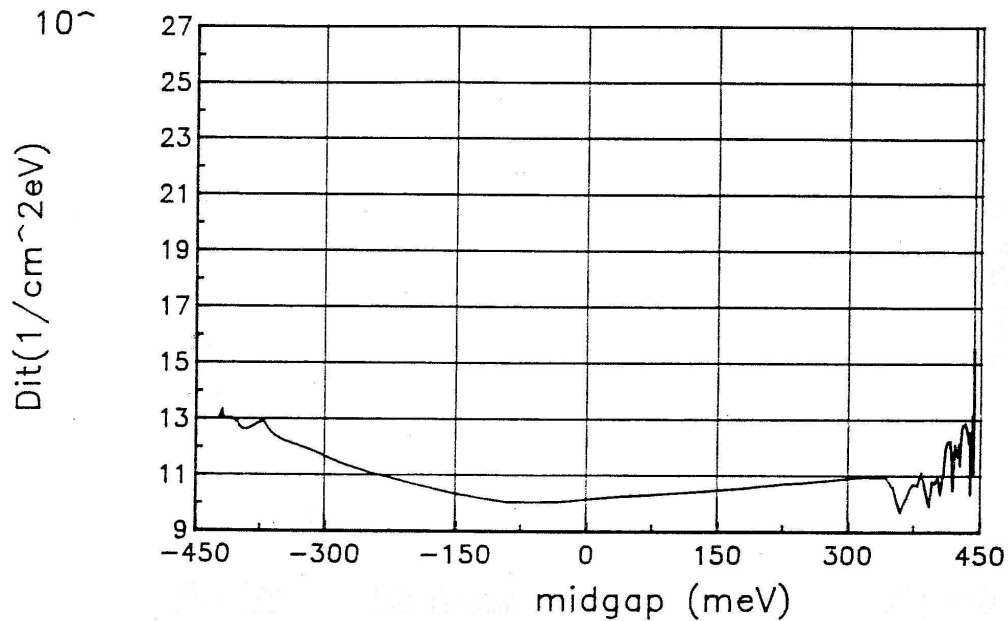
Ya que los niveles de trampas de interfase se distribuyen a través de la banda de energía prohibida del silicio, se define la densidad de trampas de interfase  $D_{it}$  como el número de estados electrónicos por intervalo unitario de energía, es decir,  $D_{it} = \frac{1}{q} \frac{dQ_{it}}{d\mathcal{E}}$   $\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ , donde

$q$  es la carga del electrón y  $dQ_{it}$  es la carga por unidad de área atrapada en la interfase con energía comprendida entre  $\mathcal{E}$  y  $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ , dentro de la banda prohibida del semiconductor.

Existen diferentes métodos para determinar la densidad de estados de interfase. Uno de ellos es el método combinado de alta y baja frecuencia, en el cual  $D_{it}$  viene dado

$$\text{por } D_{it} = \frac{1}{q} \left[ \frac{C_Q}{1 - \frac{C_Q}{C_{ox}}} - \frac{C_H}{1 - \frac{C_H}{C_{ox}}} \right], \text{ esto es, la densidad de estados de superficie está dada por uno en } q$$

veces la dispersión entre la capacitancia cuasiestática  $C_Q$  y la capacitancia de alta frecuencia  $C_H$  y  $C_{ox}$  es la capacitancia del óxido. [F.H. Salas 1985]. Esto es, una medida simultánea de la capacitancia en alta y baja frecuencia permite calcular la densidad de estados de superficie en el semiconductor p. ej. del silicio. Una curva típica de la densidad de estados de interfase es mostrada en la Fig. 2.7, [Manual de operación modelo 82-DOS C-V simultáneo, 1988].



**Fig. 2.7** Densidad de estados de interfase en función de la energía de la banda prohibida.

## 2.3 FUENTES METALORGANICAS.

### 2.3.1 Antecedentes para la formación de compuesto metalorgánico

Un compuesto metalorgánico es aquel donde el ión metálico está unido a la parte orgánica por medio de enlaces metal oxígeno, metal nitrógeno o metal azufre es decir con átomos que presentan pares de electrones no compartidos o libres. La diferencia de un organometálico es que en este el metal está unido directamente al carbono en la parte orgánica.

Los compuestos metalorgánicos como los  $\beta$  dicetonatos se destacan por su importancia en aplicaciones de cromatografía.

Los compuestos  $\beta$  dicetonatos se definen como aquellos que presentan dos grupos cetona (carbonilos), uno de ellos está en la posición  $\beta$  como se muestra en la Fig. 2.8, en donde R y R<sup>1</sup> pueden ser compuestos alifáticos ó aromáticos.

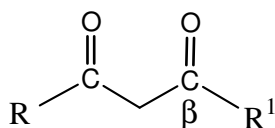


Fig. 2.8 Compuesto  $\beta$  dicetonato.

Dentro los compuestos  $\beta$  dicetonatos tenemos a los compuestos acetilacetatos que son compuestos orgánicos derivados de la acetona por sustitución de un átomo de hidrógeno por el grupo acetil CH<sub>3</sub> – CO-X. Fig. 2.9

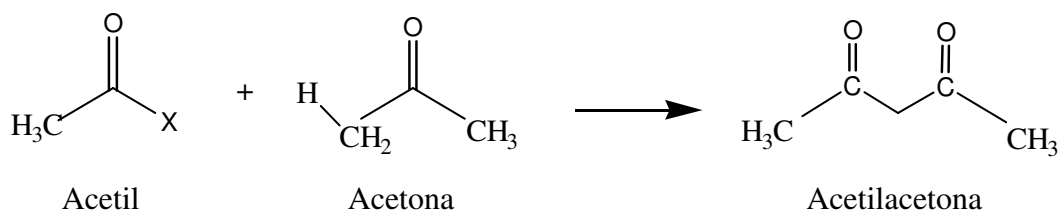
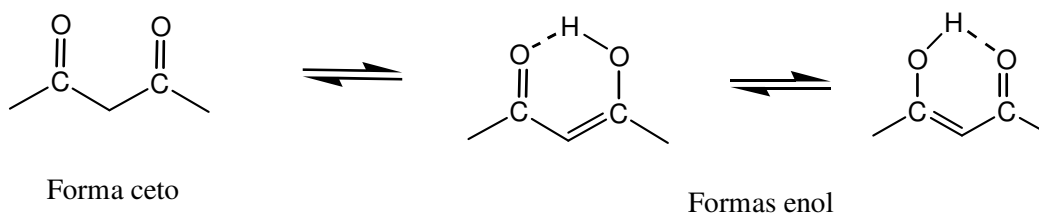


Fig. 2.9 Reacción de formación de la acetilacetona

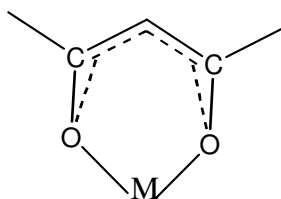
Esta acetilacetona pueden existir en dos formas llamadas **tautómeros**: Una forma **ceto** y la forma **enol** (de eno + ol), que es un alcohol vinílico, se forma por transferencia de un hidrógeno ácido, este se localiza sobre el carbón alfa y se une al oxígeno carbonílico. Como un

átomo de hidrógeno ésta en diferentes posiciones, las dos formas tautómeras son dos estructuras diferentes en equilibrio, (Fig.2.10).



**Fig. 2.10** Tautomerismo del Acetilacetato.

Esta propiedad de tautomerismo que tiene las acetilacetonas es aprovechada para formar los compuestos metalorgánicos, debido a que bajo las condiciones apropiadas el átomo de hidrógeno enólico del ligando puede ser remplazado por un catión metálico para producir un anillo quelato de seis miembros (Fig.2.11) y de ese modo se cambia el equilibrio ceto-enol a favor de la forma enol.



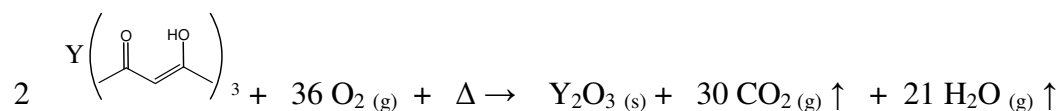
**Fig. 2.11** Anillo quelato o compuesto Metalorgánico

El tautomerismo ceto-enol de una amplia variedad de acetilacetatos ha sido estudiado por muchos años, por técnicas espectroscópicas principalmente como RMN (Resonancia Magnética Nuclear), UV (Ultravioleta) y Raman, [R.C Mehrotra, 1978]. Los acetilacetatos son los ligandos comunes en los precursores metalorgánicos y forman complejos de la forma  $M(\text{Acetilacetato})_n$  donde  $n = 2$  si  $M = \text{Cu, Ba, Pb, Sr}$ ,  $n = 3$  si  $M = \text{Al, Y, Cr, Fe, Co}$  y  $n = 4$ ,  $M = \text{Ti, Zr y Hf}$ . Estos precursores son de creciente interés debido a sus favorables propiedades físicas que a continuación se mencionan:

- a).-Una presión de vapor relativamente elevada.
- b).-Sufren una fácil descomposición para el producto deseado a una temperatura deseable.
- c).-No reaccionan en la fase gaseosa.

### 2.3.2 Reacción de oxidación del acetilacetato de itrio Y (acac)<sub>3</sub>

Se ha propuesto que la reacción de oxidación del Y (acac)<sub>3</sub> se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente ecuación química, debido a que es un compuesto metalorgánico. [T. Brown. L, 1998].



Sin embargo, la descomposición térmica de los acetilacetatos que contienen metales unidos al oxígeno, por enlaces fuertes, tal como el Aluminio, Vanadio entre otros, resultan como productos de la descomposición los óxidos metálicos e hidrocarburos volátiles, estos últimos son considerados como subproductos de la descomposición. De acuerdo a lo anterior la reacción de descomposición es la siguiente:



Parte de los hidrocarburos pueden ser atrapados durante el crecimiento de la película en la superficie del sustrato caliente. Por tratamientos térmicos subsecuentes estos hidrocarburos pueden ser descompuestos u oxidados a CO y CO<sub>2</sub> y de esta forma ser eliminado el carbono de las películas. En el último de los casos el carbono será incorporado en el depósito. El contenido de carbono de las películas generalmente se incrementa con la temperatura de pirólisis [A. Politycki, 1982]

En los resultados de Albert G. Nasibulin et al. se propone un mecanismo probable de la descomposición del complejo βdicetonato de Cobre, manifestando que las moléculas de agua de hidratación presentes en la estructura del complejo disminuyen considerablemente la temperatura a la cual se descompone el precursor. Esto sugiere que un complejo hidratado sea menos estable comparándolo con un complejo anhídrido. Aparentemente, el enlace formado entre el oxígeno de la molécula de agua y el cobre del acetilacetato juegan un papel importante en el debilitamiento del enlace metal-ligando, [Albert G. Nasibulin, 2001].



### 3. MATERIALES Y MÉTODOS.

#### 3.1 SISTEMA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.

El equipo de rocío pirolítico empleado en este trabajo consiste de una cámara de acrílico de 60x50x50 LxAxP (cm.). Como sistema de calentamiento se usó un baño de estaño 17x4x8 LxAxP, (cm.) cuya temperatura es controlada eléctricamente. Se hizo uso de una boquilla de 15 cm. de largo y 1 cm. de diámetro para el transporte del aerosol. Por medio de flujómetros, conectados al cilindro de aire, se controla la rapidez del gas de arrastre. Con humidificadores ultrasónicos, de la marca Sunshine, que operan a una potencia 36.8 W y con piezoeléctricos de 0.8 MHz, se generó el aerosol de la solución, Fig. 3.1.

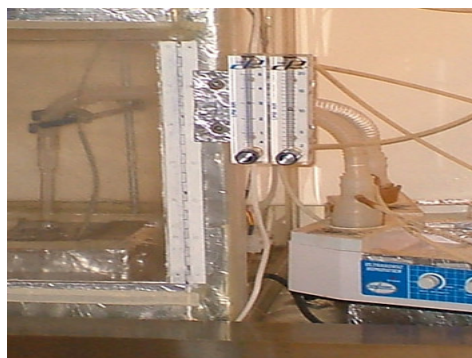


Fig.3.1 Equipo de rocío pirolítico ultrasónico.

#### 3.2 METODOLOGIA.

La metodología y detalles experimentales importantes para la deposición de las películas de  $Y_2O_3$  del presente trabajo se enlistan a continuación:

1. Materiales fuente: Como material fuente de itrio se empleó *Acetilacetato de Itrio* de la marca Alfa Aesar. Se preparó una solución 0.03 Molar de esta sal en N,N-Dimetilformamida de la marca Mallinckrodt Baker

El acetilacetato de Itrio [ $Y(acac)_3$ ] es un polvo café claro que presenta un punto de fusión en el rango de 140-170 °C. Es una sal medianamente polar que pertenece al grupo de los compuestos metalorgánicos. [R.C. Mehrotra, 1978].

Como disolvente se utilizó la N, N dimetilformamida (DMF). La DMF es un solvente líquido incoloro medianamente polar con densidad de  $0.95\text{g/cm}^3$ , viscosidad de 0.8 mPas, con punto de ebullición y flamabilidad de 153 °C y 58 °C, respectivamente, Fig. 3.2.

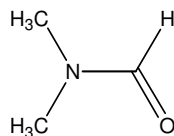


Fig.3.2 Formula desarrollada de la N,N Dimetil Formamida.

2. Las películas de  $Y_2O_3$  fueron depositadas sobre pequeños trozos de silicio cristalino (c-Si), tipo- $n$  de  $1\text{ cm}^2$  aproximadamente con orientación (111) y resistividad de 250-350 $\Omega$ -cm, pulidos por una cara y con espesores de 400  $\mu\text{m}$ . Las películas depositadas sobre estos substratos fueron medidas por espectroscopia de Infrarrojo principalmente, pero también se utilizaron para la mayoría de las demás caracterizaciones. Se usaron también substratos de silicio cristalino (c-Si) con baja resistividad (0.1-10  $\Omega$ -cm), tipo  $n$  con orientación (100), pulidos por una cara y con espesores de 525  $\mu\text{m}$ . Utilizándose para formar las estructuras MOS y poder caracterizar la calidad eléctrica de las películas.
3. En la fabricación de las películas de óxido de itrio se implementó el depósito con la adición de un aerosol de  $H_2O$  en paralelo durante el depósito, así como con un aerosol de agua-hidróxido de amonio ( $1H_2O-1NH_4OH$ ). Esto debido a que en otros trabajos la implementación de un aerosol adicional, suministrado de manera paralela, mejora las propiedades de las películas. El hidróxido de amonio utilizado fue de la marca J.T. Baker.
4. El agua que se utilizó fue deionizada (18.3  $M\Omega$ -cm.), obtenida del Equipo Deionizador modelo D7031 de la marca Easy pure RF.
5. Se empleó como sistema de calentamiento un baño de estaño fundido y como gas de arrastre se utilizó aire extra seco del proveedor INFRA, a una rapidez de flujo de 10 lpm, para la solución fuente de itrio y de 3 lpm para el aerosol de agua.
6. Las películas fueron depositadas a temperaturas de 400, 450, 500 y 550  $^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3. LIMPIEZA DE LOS SUBSTRATOS

Los substratos fueron sometidos a un tratamiento de la limpieza previo al depósito. Se realizó la limpieza siguiendo la técnica de RCA que consiste de los siguientes pasos usados secuencialmente. [G.G. Fountain, 1998].

- Se desengrasa en el disolvente Tricloroetileno ( $C_2HCl_3$ ) al 100% a 70 °C durante 10min.
- Lavado en acetona a 30 °C por 5 min. Posteriormente se realiza un enjuague en agua deionizada (DI).
- Eliminación de los contaminantes orgánicos insolubles con una mezcla básica 5:1:1  $H_2O:H_2O_2:NH_4OH$  a 70° durante 10 min. Se evita la ebullición para prevenir la rápida descomposición de  $H_2O_2$  y la volatilización del amoniaco. En seguida un enjuague con  $H_2O$  DI.
- Eliminación de contaminantes iónicos con una mezcla ácida 5:1:1  $H_2O: H_2O_2: HCl$  a 75° durante 10 min. En seguida un enjuague con  $H_2O$  DI.
- Posteriormente se lleva a cabo la eliminación del óxido nativo ( $SiO_2$ ) en una solución de 5:1  $H_2O: HF$  por 10-15 seg. Se enjuagan nuevamente con  $H_2O$  DI.
- Se secan los substratos con nitrógeno seco de alta pureza (99.999%) y se llevan a la cámara de pirolisis para llevar a cabo el deposito de las películas

### 3.4 PELÍCULAS DE $Y_2O_3$ DEPOSITADAS.

Con el fin de poder estudiar las características de las películas de  $Y_2O_3$  se realizaron tres series de muestras con las condiciones siguientes:

1ª Serie de muestras: Estos depósitos se efectuaron únicamente con la solución de Y (acac)<sub>3</sub> disuelto en la DMF, (sin la asistencia de aerosol de  $H_2O$ ). Se realizaron al menos 5 depósitos para cada temperatura.

2ª Serie de muestras: Estos depósitos se llevaron a cabo con la solución antes mencionada además de la asistencia de aerosol de  $H_2O$ , en forma simultánea y en paralelo durante el depósito. También se depositaron al menos 6 muestras para cada temperatura.

3ª Serie de muestras: Estas muestras se realizaron con la solución de Y (acac)<sub>3</sub> así como con la asistencia de aerosol de  $1H_2O-1NH_4OH$ , en paralelo y de manera simultanea durante el deposito. Se depositaron nuevamente al menos 5 muestras para cada temperatura.

En la 1ª serie se utilizó un flujo de aire de 10 lpm para la solución, y en la 2ª y 3ª serie donde se trabajó con la adición del aerosol de agua los flujos utilizados fueron 10 lpm para la solución de  $Y(acac)_3$  y 3 lpm para el  $H_2O$  y  $1H_2O-1NH_4OH$ .

### 3.5 PREPARACIÓN DE ESTRUCTURAS MOS.

Después de depositada la película de  $Y_2O_3$  sobre el sustrato de silicio, se hace evaporar sobre ella un contacto pequeño de aluminio para conformar la estructura MOS (Metal-Oxido-Semiconductor). Desde el punto de vista eléctrico se trata de un *capacitor de placas paralelas*, en donde las placas son: por un lado el Metal Aluminio y por el otro lado el Semiconductor Silicio y entre estos el Oxido, que es la película de  $Y_2O_3$  depositada.

La evaporación térmica del aluminio se llevó a cabo en una evaporadora de alto vacío ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$  mbar), se utilizó una mascarilla de acero inoxidable con perforaciones circulares de  $0.011\text{ cm}^2$  para definir los contactos.

### 3.6 TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $Y_2O_3$

La caracterización de las películas de  $Y_2O_3$  se hizo desde el punto de vista óptico estructural y eléctrico. Además se realizaron estudios de la descomposición del reactivo fuente de Itrio [ $Y(acac)_3$ ]

Los equipos utilizados para la caracterización de las películas delgadas así como para la determinación de las constantes físicas y espectroscópicas del  $Y(acac)_3$  se mencionan a continuación.

Equipos para la caracterización óptica

1. Los espesores e índice de refracción de las películas de  $Y_2O_3$  fueron determinados en el Elipsómetro LSE Stokes, marca Gaertner, que opera a una longitud de onda fija (632.8 nm) y con un ángulo de inclinación de  $70^\circ$ . Las constantes ópticas del sustrato de silicio que se tomaron para la medición del índice de refracción ( $n$ ) y del espesor son:  $n = 3.882$  y  $k = 0.019$ .

2. Espectrofotómetro de IR marca Nicolet y modelo Magna-IR así como Perkin Elmer fueron empleados para la determinación de los espectros de IR en la región de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , efectuándose 16 barridos en cada muestra.

Equipos para la caracterización estructural.

1. Se determinó la composición química por medio de Espectroscopia de rayos-X Dispersados. Esta caracterización se llevó a cabo dentro de un microscopio electrónico de barrido (Jeol, JSM-6300). Este microscopio está equipado con un sistema de microanálisis Voyager de la marca Noran instruments. El detector usado permite el análisis de elementos ligeros por arriba del Boro. El ángulo de salida del detector fue  $30^\circ$ . Todas las medidas fueron ejecutadas a un voltaje de aceleración de 5 kV.
2. La difracción de rayos X se realizó en un difractorómetro D-5000 de la marca Siemens, usando la línea  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 0.1540 \text{ nm}$ ), en condición de ángulo rasante ( $1-3^\circ$ ).
3. La morfología superficial de las películas se midió con un microscopio de fuerza atómica CP Research marca Veeco. El microscopio posee una aguja tip de silicio de  $0.6 \mu$  con radio de curvatura de 10 micrómetros. El modo de operación fue por contacto.

Equipo para la caracterización eléctrica.

1. Para las medidas de I-V y C-V se empleó un sistema comercial de la marca Keithley. El modelo 82-DOS fue usado para mediciones de C-V simultáneas.
2. El área de los capacitores MOS fue determinada por medio del perfilómetro de superficie, marca Veeco, modelo Dektak3.

La sal de itrio fue caracterizada por medio de los equipos:

1. Para espectroscopia de masas se empleó el espectrofotómetro Jeol AX505HA por impacto electrónico.
2. El análisis de termogravimetría se realizó utilizando el Analizador Termogravimétrico TA Instruments Modelo 2950 empleando una muestra de 6 mg en una atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

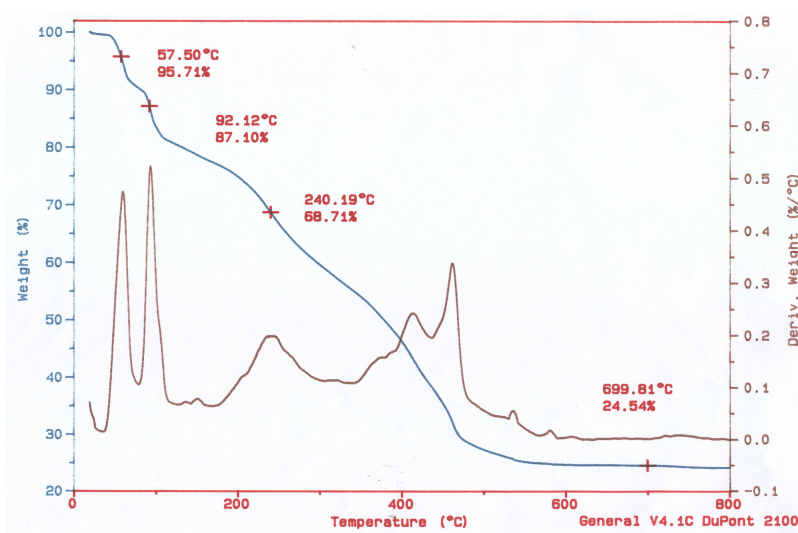
## 4 RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1 ESTUDIO QUIMICO DEL ACETILACETONATO DE ITRIO [Y (ACAC)<sub>3</sub>]

Esta sección se enfoca al estudio del reactivo Y (acac)<sub>3</sub> por medio de Termogravimetría, Infrarrojo y Espectrometría de masas. A partir de los resultados de estas técnicas se puede conocer la manera en que ocurre la descomposición del Y (acac)<sub>3</sub> para la formación de óxido de itrio.

#### 4.4.1 Caracterización por Termogravimetría del Y (acac)<sub>3</sub>

Los resultados obtenidos por TGA (Fig.4.1) muestran las diferentes transformaciones que ocurren al compuesto de coordinación conforme su temperatura se va incrementando en una atmósfera de aire. Una primera transformación ocurre alrededor de los 57.5 °C. En esta transformación se tiene una pérdida de masa del orden del 10%, probablemente asociada a humedad o a algún solvente utilizado en la purificación del material. A continuación se observa otra pérdida de masa de aproximadamente 9% a 92 °C debido a la deshidratación, ya que este compuesto de coordinación se encuentra originalmente hidratado, esta pérdida de masa corresponde aproximadamente a dos moléculas de agua de hidratación. Después se observa una tercera pérdida que ocurre alrededor de 240 °C que representa el 23% de la masa total del compuesto de coordinación, que corresponde muy probablemente a una molécula de acetilacetona.



**Fig.4.1** Análisis térmico por Termogravimetría del acetilacetonato de Itrio

Un mecanismo de descomposición parecido se observa en el complejo de Mg (acac)<sub>2</sub> [O. Stryckmans, 1996]. A temperaturas altas, alrededor de 340-590°C, se observan pérdidas de masa, correspondientes a la descomposición del resto del complejo. La combustión total de la materia orgánica ocurre alrededor de los 600 °C. La tabla 4.1 resume las etapas de descomposición del compuesto de coordinación Y (acac)<sub>3</sub>

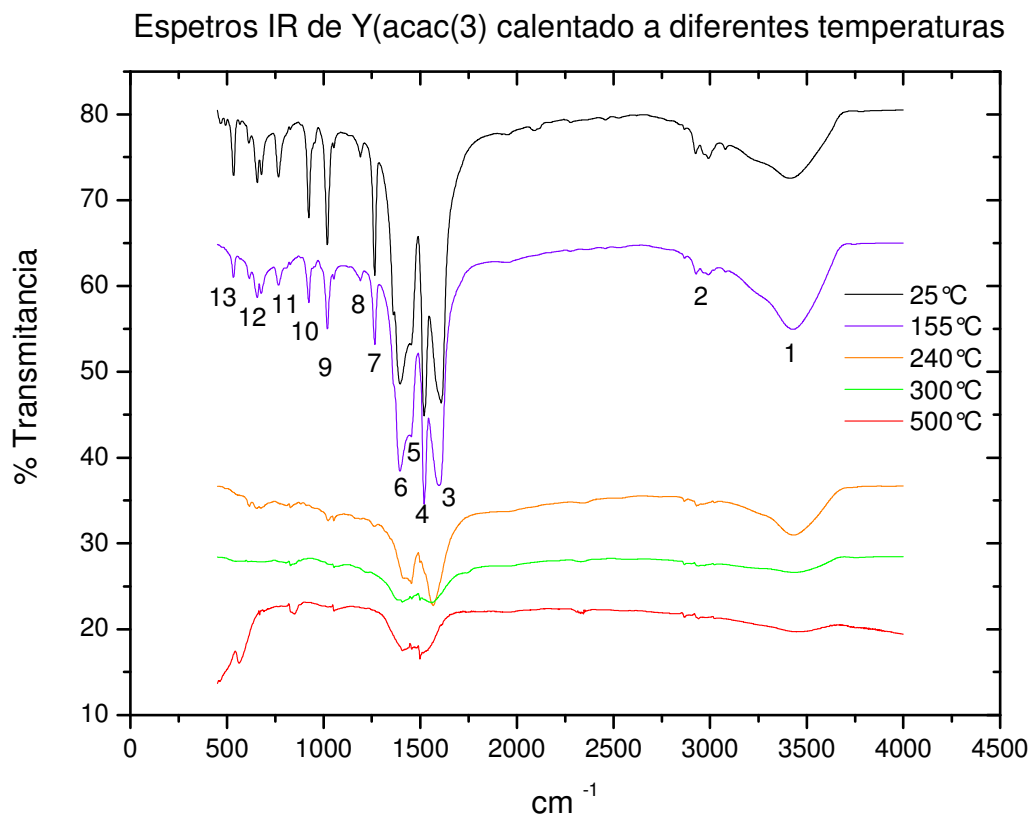
Tabla 4.1 Medición de la masa perdida durante la termólisis.

<i>Temperatura °C</i>	<i>Gas</i>	<i>Perdida de masa (%)</i>	<i>Interpretación</i>
<60	Aire	~10	“humedad”
80-115	Aire	~9	Perdida de 2 H <sub>2</sub> O
240	Aire	~23	Perdida de C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>
340-590	Aire	~30	Combustión de Y(C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> )

#### 4.4.2 Caracterización por Infrarrojo

La descomposición térmica de Y (acac)<sub>3</sub> fue estudiado también por espectrometría de Infrarrojo. La Fig.4.2 presenta los espectros del Y (acac)<sub>3</sub> hidratado, cuando este es calentado a diferentes temperaturas desde la temperatura ambiente a 500 °C. Estas temperaturas fueron elegidas considerando los resultados del análisis térmico arriba mencionados del compuesto de coordinación. El espectro de IR del Y (acac)<sub>3</sub> hidratado es interpretado en la tabla 4.2 por comparación con las bandas asignadas para el Fe (acac)<sub>3</sub> reportado en la literatura, [K. Nakamoto, (1986)].

En el espectro a 25 °C se observan las bandas 1, 3, 4, 5, 6, 7 8 9 y 10, estas continúan a las temperaturas de 150 °C debido a que únicamente el complejo se fundió pero disminuyen considerablemente de intensidad por arriba de 240°C, por que ha sufrido una modificación sustancial en su estructura por la pérdida de una molécula de acetilacetona. Las bandas 7, 8, y 10 que corresponden a [ $\nu$  (C—CH<sub>3</sub>) +  $\nu$  (C=C),  $\delta$ (CH) +  $\nu$  (C—CH<sub>3</sub>),  $\nu$  (C=C) +  $\nu$  (C=O)] respectivamente, ya no son observables arriba de los 300 °C.



**Fig. 4.2** Espectros de IR del Y (acac)<sub>3</sub> calentado a diferentes temperaturas.

Considerando la estructura del Y (acac)<sub>3</sub> presentado en la Fig. 4.4 esto significa que las dos moléculas de acetilacetona restantes también se han perdido, con la consecuente descomposición de la estructura del metalorgánico para formar en estas condiciones de oxidación el correspondiente Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se observa en el espectro a 500 °C por su banda característica a 560 cm<sup>-1</sup>. Además la incorporación de residuos orgánicos en la película de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es común durante la deposición, debido a la incompleta descomposición del Y (acac)<sub>3</sub> y esto es confirmado por la banda 11 a 840 cm<sup>-1</sup> y otras 2 bandas la 6 centrada 1400 cm<sup>-1</sup> y la 4 centrada en 1500 cm<sup>-1</sup> que corresponden a  $\pi(\text{CH})$ ,  $\delta(\text{CH}_3)$  y  $\nu(\text{C}=\text{O})$  respectivamente, lo que finalmente indica la presencia de C, H y O.



Tabla 4.2 Frecuencias observadas y asignaciones de las bandas de absorción del acetilacetato de Hierro y del acetilacetato de Itrio a diferentes temperaturas. ( $\text{cm}^{-1}$ ).

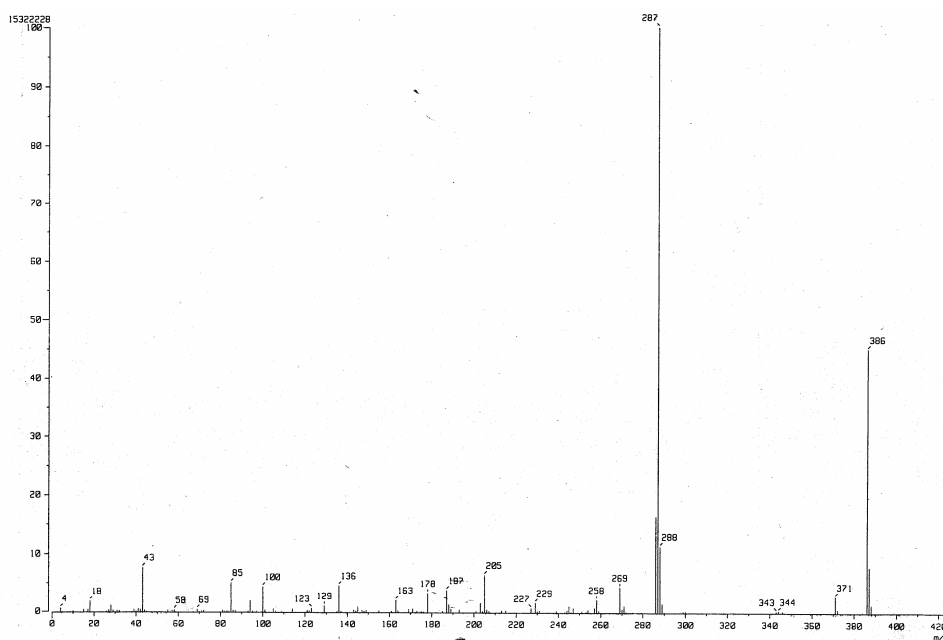
Fe(acac) <sub>3</sub>	Y(acac) <sub>3</sub>					Modo Predominante	Banda
	25 °C	150 °C	240 °C	300 °C	500 °C		
	3400	3410	3436	3435	3440	v OH	1
2965	2927	2989	2928	dism cons	dism cons	v CH <sub>3</sub>	2
2895	2865	2928	2862	desaparece	desaparece	v CH <sub>3</sub>	2
1570	1608	1608	1563	1563	desaparece	v(C=O) + v(C=C)	3
1525	1523	1520	1563	desaparece	1500	v(C=C) + v(C=O)	4
1445	1456	desaparece	1453	1454	1417	δ(CH) + v(C=C)	5
1385	1398	1395	desaparece	desaparece	desaparece	δ(CH <sub>3</sub> )	6
1274	1265	1263	dism cons	desaparece	desaparece	v(C-CH <sub>3</sub> ) + v(C=C)	7
1188	1192	1187	desaparece	desaparece	desaparece	δ(CH) + v(C-CH <sub>3</sub> )	8
1022	1120	1019	dism cons	dism cons	dism cons	ρrCH <sub>3</sub>	9
930	923	922	desaparece	desaparece	desaparece	v(C=C) + v(C=O)	10
801	828	desaparece	828	dism cons	845	π(CH)	11
780	762	766	desaparece	desaparece	desaparece	π(CH)	11
670	687	678	dism cons	desaparece	desaparece	v(C-CH <sub>3</sub> ) + Deformación del anillo + v(MO)	12
656	656	656	dism cons	desaparece	desaparece	$\pi \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{O} \end{array} \right\}$	
433	535	534	desaparece	desaparece		v(MO) + v(C-CH <sub>3</sub> )	13
					560	Y-O del oxido	14

Nota: dism cons = disminuye considerablemente

#### 4.4.3 Caracterización por espectrometría de masas

Para distinguir con más acierto el mecanismo de descomposición se llevaron a cabo experimentos de espectrometría de masas. El espectro de masas es representado como una grafica de barras de la abundancia relativa de las fragmentaciones de los iones positivos (intensidad vs.  $m/z$ ). El pico del ion positivo que se observa a  $m/z = 386$  (Fig. 4.3) representa al ion molecular, este produce una abundancia de iones fragmentados. En nuestro caso los picos mas abundantes son  $m/z$ .  $M^+$  **386** (44.6%), 371 (3.1%) ( $M^+-15$ ), **287** (100%) ( $M^+-99$ ),

**187** (4%) ( $M^+ - 198$ ), **100** (4.4%) ( $M^+ - 286$ ) **85** (6.6%) ( $M^+ - 286 - 15$ ), **43** (7.8%) ( $M^+ - 286 - 57$ ). El complejo acetilacetonato esta constituido de tres moléculas acetilacetona coordinadas a un ion Itrio (Fig. 4.4). El pico  $m/z = 287$  corresponde exactamente a dos acetilacetonas ( $C_{10}H_{14}O_4$ ) enlazadas a un átomo de Itrio por lo que se perdió una acetilacetona del complejo original, pero este fragmento vuelve a perder otra acetilacetona que se confirma con el pico  $m/z$  187, por lo que queda una sola acetilacetona unida al Itrio. De las dos moléculas que se pierden estas sufren fragmentaciones  $\alpha$  al carbonilo produciendo por un lado el fragmento  $m/z$  85 que se atribuye a la pérdida de un metilo de la acetilacetona y por el otro el fragmento  $m/z$  43 que corresponde al grupo acilio.



**Fig.4.3** Espectro de Masas del Y ( $acac$ )<sub>3</sub>

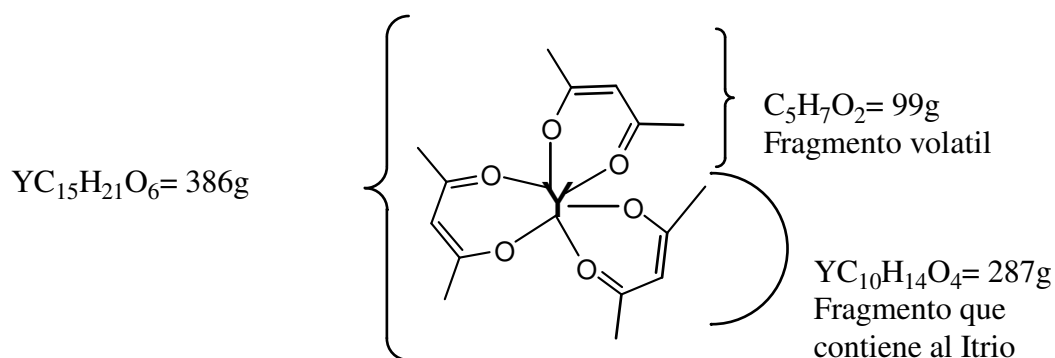
Considerando los resultados de las 3 técnicas (TGA, IR, EM) sugerimos el modelo siguiente para la descomposición del Y ( $acac$ )<sub>3</sub>. La molécula se divide como es indicado en la Fig. 4.4 produciendo por un lado un fragmento orgánico gaseoso  $C_5H_7O_2$  y por el otro un fragmento conteniendo al Itrio [ $Y(C_5H_7O_2)_2$ ]. El fragmento acetilacetona ( $C_5H_7O_2$ ) se volatiliza a  $240^\circ C$  como se observa en el TGA. Además es degradado en moléculas más pequeñas (acetona, agua entre otras) como es observado en el espectro de masas. Esto se comprueba por el

desprendimiento de burbujas observadas en el calentamiento del compuesto de coordinación en la parrilla eléctrica de calentamiento.

La otra parte del complejo que contiene al átomo de Itrio Y ( $C_5H_7O_2$ )<sub>2</sub> es lentamente degradada para formar  $Y_2O_3$  y residuos orgánicos bajo condiciones de oxidación a 400 °C. Este fragmento está bien identificado por espectrometría de masas a  $m/z$  287. Esta parte de la molécula explica por que las bandas de absorción en IR disminuyen considerablemente a la temperatura de 240 °C.

La pérdida de masa observada de 30% entre 340-600°C para la formación de  $Y_2O_3$  a partir de Y ( $C_5H_7O_2$ )<sub>2</sub> indica que el complejo Y ( $C_5H_7O_2$ )<sub>3</sub>, que ya perdió una acetilacetona a 240°C, el fragmento restante del complejo es parcialmente volatilizado como lo sugiere el TGA en el rango de 390-480°C permitiendo así, la posibilidad de la deposición de vapor químico (CVD) para la obtención de la película de  $Y_2O_3$  a partir de este compuesto de coordinación.

La alta volatilidad de este precursor está considerado como una propiedad física fundamental en los acetilacetonatos metálicos [R.C Mehrotra, 1978]. Por lo que a partir del presente estudio se piensa que los fragmentos volátiles son los intermedios en la descomposición del Y (acac)<sub>3</sub>



**Fig 4.4** Esquema de descomposición de la estructura del acetilacetonato de Itrio

A partir de la caracterización realizada al precursor Y (acac)<sub>3</sub> se desprende que la síntesis de películas delgadas de  $Y_2O_3$  puede realizarse a temperaturas cercanas a 500°C. Por esta razón, en las siguientes secciones se muestran los resultados de la obtención y caracterización de las películas de  $Y_2O_3$  depositadas a partir de 400°C

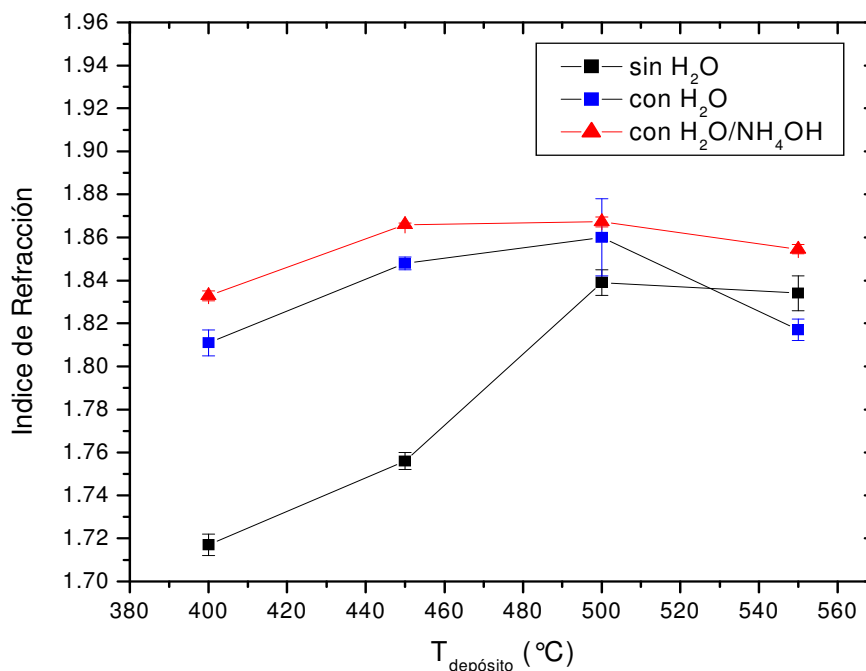
## 4.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LAS PELICULAS.

### 4.2.1 Elipsometría de una longitud de onda.

La Fig. 4.5 muestra el comportamiento del índice de refracción de las películas de óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ) depositadas sobre los trozos de silicio. La determinación del índice se realizó mediante el empleo del elipsómetro de longitud de onda fija. La medida del índice de refracción se lleva a cabo en todos los tipos de película obtenidos; películas de  $Y_2O_3$  depositadas con la solución de  $Y(acac)_3$  en N,N-DMF y sin la adición de  $H_2O$ , películas de  $Y_2O_3$  depositadas con la solución de  $Y(acac)_3$  en N,N-DMF y con la adición  $H_2O$  suministrada de manera paralela y de igual manera, se determina el índice en aquellas películas depositadas con la solución de  $Y(acac)_3$  en N,N-DMF y con la adición de la mezcla  $1H_2O-1NH_4OH$ , suministrada igualmente en paralelo. La medida del índice de refracción se hizo en al menos 3 puntos diferentes elegidos al azar sobre las películas y se consideró el promedio estadístico. Un mínimo de ~5 películas depositadas con las mismas condiciones experimentales se tomaron en cuenta para la estimación del índice de refracción.

El valor del índice de refracción para el  $Y_2O_3$  puede depender de si se encuentra en forma de bulto y/o bien si se encuentra en forma de película delgada. El valor del índice de refracción para el  $Y_2O_3$  en bulto ha sido reportado con un valor de 1.911 [W.M. Cranton, 1993]. El valor del índice de refracción para el  $Y_2O_3$  en forma de película delgada, con un espesor de  $\sim 270 \text{ \AA}$ , depositado por la técnica de evaporación de haz electrónico sobre sustratos de silicio, ha sido reportado del orden de 1.7 [T.S. Kalkur, 1989]. El  $Y_2O_3$  depositado por la técnica de espurreo por radiofrecuencia presenta valores de índice de entre 1.70 a 1.90 [J.J. Araiza, 2001]. Un valor del orden de 1.85 para el índice es obtenido en películas depositadas mediante la oxidación térmica de itrio sobre silicio a temperaturas de 500-700 °C [M. Gurvitch, 1987].

El comportamiento del índice de refracción en las películas de  $Y_2O_3$  depositadas se presenta en la Fig. 4.5. En películas de  $Y_2O_3$  depositadas con la adición de  $H_2O$  o con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$  resulta en general en el rango de 1.81 a 1.87, aproximadamente. Se observa además que el índice en las películas depositadas con la adición de  $H_2O$  ó con la adición de  $1H_2O:1NH_4OH$  alcanza valores máximos en el rango de temperaturas entre 450 y 500 °C. Mientras que a la temperatura de 550 °C se muestra la tendencia a reducirse el índice de refracción.



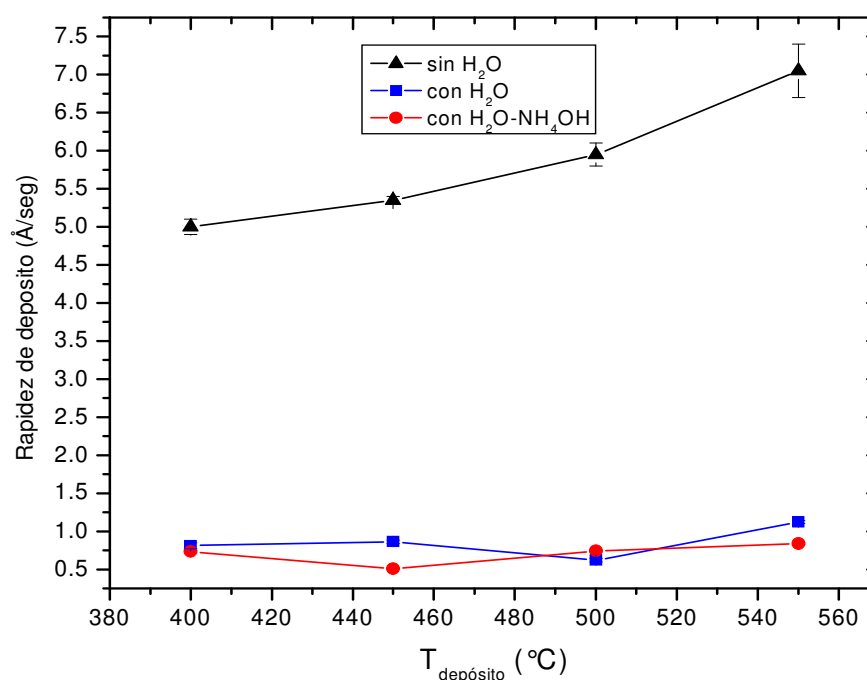
**Fig. 4.5** Índice de refracción en las películas de  $Y_2O_3$  depositadas con la solución de  $Y(acac)_3$  en  $N,N$ -DMF y con la adición de  $H_2O$  ó de  $1H_2O-1NH_4OH$ , en función de la temperatura de depósito.

El índice en las películas de  $Y_2O_3$  depositadas sin la adición de  $H_2O$  resulta bajo (del orden de 1.72), para la temperatura de depósito de 400 °C. Para este tipo de películas el índice tiende a incrementarse con el aumento de la temperatura, alcanzando valores cercanos a 1.84 a temperaturas de depósito de 500 ó 550 °C.

De estos resultados se observa que los valores obtenidos del índice se encuentran en el rango de los obtenidos por otras técnicas de depósito más sofisticadas. Puede ser una posibilidad de que un índice de refracción alto en una película delgada sea un indicativo de ser una película con una mayor densidad específica. En este caso, las películas depositadas con la adición de  $H_2O$  y con la adición de  $1H_2O:1NH_4OH$  parecen mostrar una mayor densidad comparada con aquellas películas depositadas sin la adición de  $H_2O$ .

### 4.2.2 Tasa o rapidez de depósito

La Fig.4.6 muestra la rapidez a la cual las películas de  $Y_2O_3$  se depositan en función de la temperatura. La tasa o rapidez de depósito se calcula mediante la razón del espesor que la película alcanza entre el tiempo empleado en depositarla. El espesor de la película se determinó también mediante las mediciones de elipsometría. El tiempo estimado de depósito se midió con un cronómetro.



**Fig. 4.6** Rapidez de depósito en las películas de  $Y_2O_3$  depositadas con la solución de  $Y(acac)_3$  en  $N,N$ -DMF y con la adición de  $H_2O$ , además con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ , en función de la temperatura de depósito.

Asumiendo un depósito lineal, se obtiene una rapidez de depósito de entre 5 y 7 Å/seg. en las muestras depositadas sin la adición de  $H_2O$ . Sin embargo, la rapidez de depósito de las películas depositadas con la adición de  $H_2O$ , así como en aquellas depositadas con la mezcla de  $1H_2O-1NH_4OH$ , resultan en general más bajas, alrededor de 1 Å/seg. Este resultado puede corroborar la afirmación hecha en cuanto a una mayor densidad obtenida en las películas con alto valor de índice de refracción. Una rapidez de depósito baja puede dar lugar a obtenerse

una película más densa y/o más compacta. Esto probablemente debido a que hay un tiempo mayor para el buen acomodo de las moléculas y átomos que integrarán a la película, resultando en una película compacta. El último valor de la tasa de depósito,  $\sim 1 \text{ \AA}/\text{seg}$ . para las películas depositadas con la adición de  $\text{H}_2\text{O}$  ó  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$  resulta comparable con el reportado por otros autores [V. Ioannou-Sougleridis, 2004], en donde mediante la técnica de evaporación en ultra-alto vacío obtiene películas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , a una temperatura de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , en un rango de rapidezces de entre  $0.5$  a  $0.7 \text{ \AA}/\text{seg}$ . Valores semejantes se obtienen con la técnica de espurreo por radio frecuencia,  $0.4$  a  $0.8 \text{ \AA}/\text{seg}$ , [J.J. Araiza, 2001].

A continuación en la tabla 4.3 se muestra un resumen de los resultados del índice de refracción y tasa de depósito determinados por elipsometría.

**Tabla 4.3 Resumen de la caracterización por elipsometría**

$T \text{ }^\circ\text{C}$	Índice de refracción	Tasa de depósito ( $\text{\AA}/\text{seg}$ )
<b>Muestras depositadas sin la adición de <math>\text{H}_2\text{O}</math></b>		
<b>400</b>	$1.717 \pm 0.005$	$5.0 \pm 0.1$
<b>450</b>	$1.756 \pm 0.004$	$5.4 \pm 0.1$
<b>500</b>	$1.839 \pm 0.006$	$6.0 \pm 0.2$
<b>550</b>	$1.834 \pm 0.008$	$7.1 \pm 0.4$
<b>Muestras depositadas con la adición de <math>\text{H}_2\text{O}</math></b>		
<b>400</b>	$1.811 \pm 0.006$	$0.8 \pm 0.1$
<b>450</b>	$1.848 \pm 0.003$	$0.9 \pm 0.1$
<b>500</b>	$1.860 \pm 0.018$	$0.6 \pm 0.1$
<b>550</b>	$1.817 \pm 0.0050$	$1.1 \pm 0.1$
<b>Muestras depositadas con la adición de <math>\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{OH}</math></b>		
<b>400</b>	$1.833 \pm 0.002$	$0.7 \pm 0.1$
<b>450</b>	$1.866 \pm 0.001$	$0.5 \pm 0.1$
<b>500</b>	$1.867 \pm 0.002$	$0.7 \pm 0.1$
<b>550</b>	<b><math>1.854 \pm 0.002</math></b>	$0.8 \pm 0.1$

#### 4.2.3 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja.

Las Figuras 4.7 a 4.11 muestran los espectros de infrarrojo (IR), llevados a cabo en las películas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  depositadas bajo las condiciones ya mencionadas. La Fig. 4.7 compara los espectros de IR en las películas depositadas a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , la Fig.4.8 compara los espectros de las películas depositadas a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  y así consecutivamente. De los espectros se puede observar una

banda intensa que aparece alrededor de los  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda aparece principalmente en las películas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  que son depositadas a temperaturas de 400 a 550 °C y sin la adición de  $\text{H}_2\text{O}$ . Este tipo de banda se atribuye a grupos de tipo  $-\text{OH}$ . Los enlaces debido a grupos  $-\text{OH}$  han sido reportados por D. Niu, en la región  $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  para películas de óxido de itrio [D. Niu, 2002]. Otros autores han reportado también una banda atribuida a grupos  $-\text{OH}$  en la región de los  $1650\text{ cm}^{-1}$  [H. Guo, 2004]. Para estas bandas, la centrada en  $3460\text{ cm}^{-1}$  es debida a la vibración por estiramiento ( $\nu$ ) del  $-\text{OH}$ , mientras que la banda a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , es debida es debida a la vibración por deformación ( $\delta$ ), [H. Guo, 2004]. En este trabajo, la banda asociada con grupos  $-\text{OH}$ , en aproximadamente  $3500\text{ cm}^{-1}$ , se observa menos intensa en las películas que son depositadas con la variante de adicionar  $\text{H}_2\text{O}$  durante el depósito, así como en aquéllas en donde se adiciona la mezcla  $1\text{H}_2\text{O}:1\text{NH}_4\text{OH}$ . La presencia de enlaces de tipo  $-\text{OH}$  en películas delgadas como por ejemplo de  $\text{SiO}_2$ , [A.C. Adams, 1983], es un indicativo de la presencia de cierto grado de porosidad en las películas. Este puede ser también el caso en las películas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  depositadas sin la adición de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta afirmación podría confirmarse debido a que en estas películas presentan bajos valores del índice de refracción (ver sección anterior). Por otro lado, en aquéllas películas depositadas con la adición de  $\text{H}_2\text{O}$  y/o con la adición de la mezcla  $1\text{H}_2\text{O}:1\text{NH}_4\text{OH}$ , se podría decir que son en general menos porosas o bien más densas, ya que presentan bandas débiles de tipo  $-\text{OH}$  en mucho menor cantidad con respecto a las que se depositan sin la adición de agua. Esta afirmación es muy probable debido a que sus valores de índice de refracción son en general más altos.

Y. Repelin et al., han realizado un estudio completo de las bandas de absorción de IR en cristales sintetizados de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , de alta calidad y de tipo cúbico. Estas bandas se resumen en la siguiente Tabla 4.4 [Y. Repelin, 1995].

**Tabla 4.4 Asignación de las bandas de absorción de IR en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  de tipo cúbico**  
[Y. Repelin, 1995]

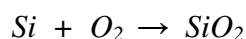
$\text{cm}^{-1}$	580	562	487	465	430	418	385	338	305	242	181	171
------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----



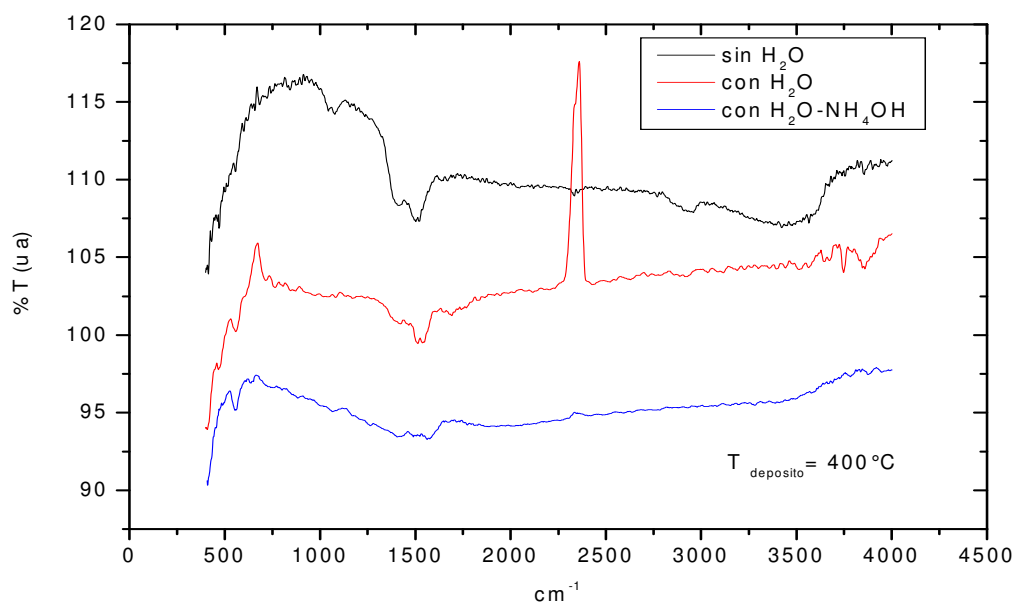
En forma de película delgada, sin embargo, se han encontrado que las bandas más notables para el  $Y_2O_3$  cúbico aparecen en  $557$  y  $459\text{ cm}^{-1}$  para la vibración Y-O, [H. Guo, 2004]. Estas últimas bandas parecerían corresponder a las ubicadas en  $562$  y  $465\text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo con el estudio de Y. Repelin.

En este trabajo se determina la existencia de bandas ubicadas en  $557$  y  $460\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, debido a la vibración de Y-O. La presencia de estas bandas es muy apreciable en las películas de  $Y_2O_3$  que son depositadas con la variante de emplear  $H_2O$ , así como en aquéllas que emplean la mezcla  $1H_2O-1NH_4OH$ , durante el depósito. Se observa además que conforme se incrementa la temperatura de depósito la intensidad de estas bandas es mayor todavía. Esto indicaría una mayor cantidad de enlaces Y-O conforme la temperatura de depósito es mayor. Adicionalmente, los espectros de las Figuras. 4.7 a 4.11 muestran una banda, o serie de bandas, también apreciables en la región de los  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Ha sido mencionado en varios trabajos que esta banda es característica de residuos orgánicos, asociados con carbono y proveniente del empleo de los reactivos orgánicos empleados para la obtención de las películas. Por ejemplo, para el caso de películas de  $Y_2O_3$ , se ha encontrado que las bandas que aparecen en  $1510$  y  $1410\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de alargamiento asimétrico del carbonilo CO ( $\nu_{as}$ ), [H. Guo, 2004]. En el trabajo de Guo et al., las bandas debidas a los residuos de carbono, tienden a reducirse conforme se incrementa la temperatura de depósito de las películas. La presencia de residuos de carbono en películas delgadas aislantes sintetizadas por la técnica de rocío pirolítico, mediante el empleo de reactivos orgánicos, es al parecer un problema común [Aguilar-Frutis, 1998, 2004]. Se ha argumentado que este problema es debido a la no completa descomposición de los reactivos empleados para llevar a cabo el depósito de las películas. Para verificar este hecho se muestra en la Fig. 4.2 un conjunto de espectros de IR de la sal acetilacetato de itrio Y (acac)<sub>3</sub>, empleada para el depósito de las películas, cuando la sal es calcinada a diferentes temperaturas y medido posteriormente su espectro de IR a temperatura ambiente. Se observa en la región de los  $1500\text{ cm}^{-1}$  la presencia del mismo tipo de bandas asociadas con residuos de carbono. La presencia de residuos orgánicos cuando se emplean acetilacetatos de diversos elementos metálicos ha sido ya observada [C. Durand, 2004]. Se observa además en la Fig. 4.2, que conforme se incrementa la temperatura, la cantidad de estas bandas tiende a disminuir. La disminución del contenido de residuos de carbono, con el incremento de temperatura, es también observada en

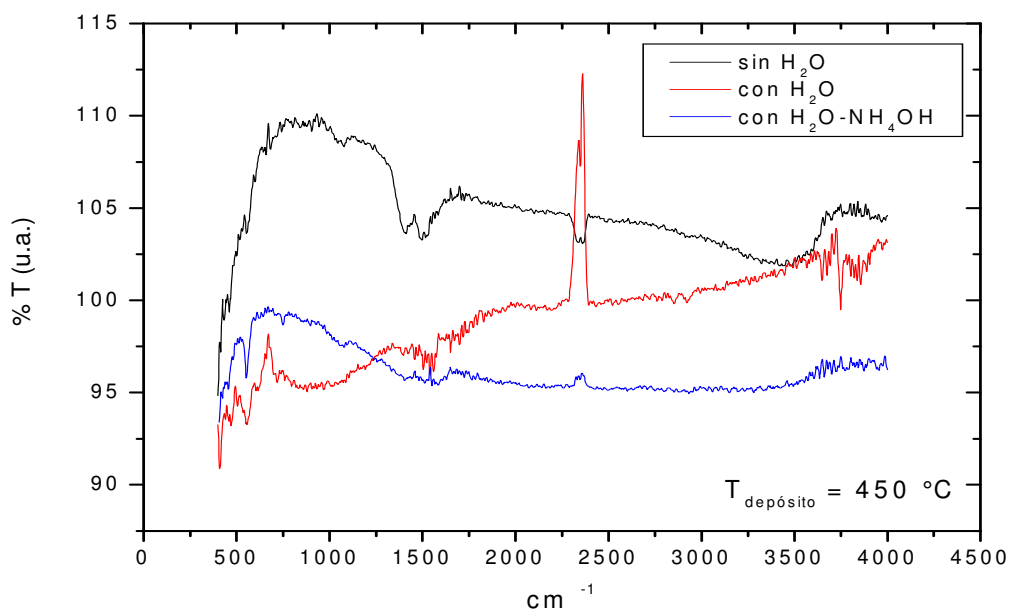
el mismo tipo de películas depositadas por una técnica alternativa como es Sol Gel [H. Guo, 2004]. Para ciertas aplicaciones, la presencia de residuos orgánicos en las películas puede ser un problema serio. En otros casos, puede dar un cierto efecto en alguna(s) de las propiedades de las películas, como por ejemplo, las propiedades eléctricas de las películas [Aguilar-Frutis, 2001]. Un hecho importante es que en los espectros de IR de las películas en donde se usa la mezcla 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH, la presencia de las bandas asociadas con carbono es mucho menor que en aquéllos espectros de películas que son depositadas sólo con la adición de H<sub>2</sub>O o bien sin la adición H<sub>2</sub>O. Esto es, la adición de la mezcla 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH tiende a producir además películas más limpias es decir con un contenido de residuos de carbono menor. Otra característica observada en los espectros 4.7 a 4.11 de IR es la presencia de la banda de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>). Esta banda ha sido reportada en estudios anteriores [A.Ortiz, 1990] y se ubica en el rango de 1000-1100 cm<sup>-1</sup> La banda asociada con el SiO<sub>2</sub>, en los espectros de IR de las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se encuentra ubicada en la región de 1065 cm<sup>-1</sup>, aproximadamente. En este caso, la oxidación de la oblea de silicio, en donde se lleva a cabo el depósito de las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es prácticamente inevitable, ya que en la gran mayoría de las técnicas de deposito se forma una ligera capa de SiO<sub>2</sub> entre el substrato de silicio y la película del óxido metálico [G.Reyna-García 2004, C. Durand, 2004]. Esto es debido a la reacción química favorable que existe entre el silicio (Si) y el Oxígeno (O<sub>2</sub>):



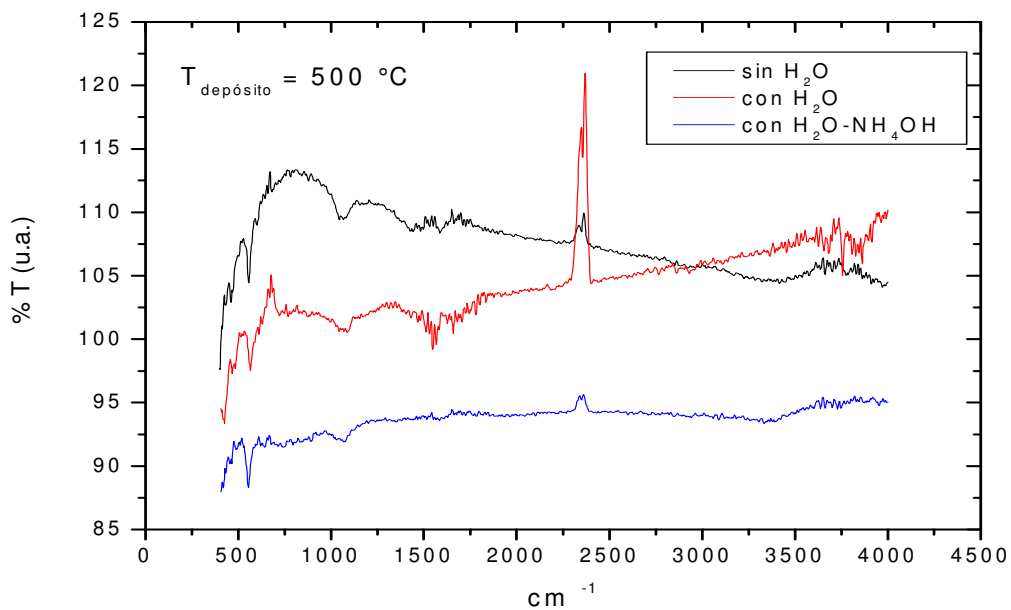
Para esta reacción se encuentra que la energía libre de formación ( $\Delta G^0_{SiO_2}$ ) es menor a -175 kcal, para una temperatura T mayor a 400 °C, [Ohring, 2002]. Para el caso de las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las temperaturas de depósito son mayores a 400 °C. La formación del SiO<sub>2</sub> en nuestro caso es debido a que la técnica de spray es una técnica de depósito que opera en condiciones de presión ambiental. La presencia del SiO<sub>2</sub> puede en algunos casos ser favorable en las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Una discusión más amplia en cuanto a este punto se dará en la sección de resultados de la caracterización eléctrica. Se observa además que la intensidad de la banda de SiO<sub>2</sub> que aparece en los espectros de IR de las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiende a aumentar con el incremento de la temperatura de depósito.



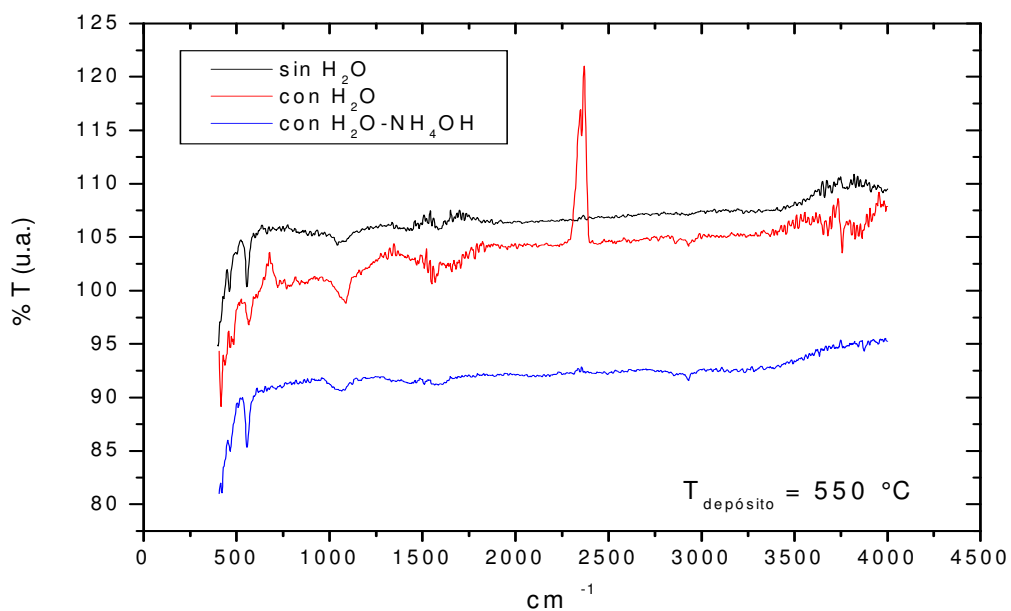
**Fig. 4.7** Espectro de Infrarrojo de las películas de  $Y_2O_3$  depositadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , con y sin la adición de  $H_2O$ , así como con la adición de  $1H_2O - 1NH_4OH$



**Fig. 4.8** Espectro de Infrarrojo de las películas de  $Y_2O_3$  depositadas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , con y sin la adición de  $H_2O$ , así como con la adición de  $1H_2O - 1NH_4OH$



**Fig. 4.9** Espectro de Infrarrojo de las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas a 500 °C, con y sin la adición de H<sub>2</sub>O, así como con la adición de 1H<sub>2</sub>O - 1NH<sub>4</sub>OH



**Fig.4.10** Espectro de Infrarrojo de las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas a 550 °C, con y sin la adición de H<sub>2</sub>O, así como con la adición de 1H<sub>2</sub>O - 1NH<sub>4</sub>OH

La Tabla 4.5 muestra un resumen de la caracterización por espectroscopia de infrarrojo de las películas depositadas.

**Tabla 4.5 Resumen de la caracterización Espectroscopia IR**

<b>Bandas</b>	<b><math>\nu(Y-O)</math></b>	<b><math>\nu(OH)</math></b>	<b><math>\nu(O=Si=O)</math></b>	<b><math>\nu(O=C=O)</math></b>	<b><math>\nu(C=O)</math> <math>\nu(C=C)</math></b>
<b>Frecuencia (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>460, 557</b>	<b>3500</b>	<b>1145</b>	<b>2335, 2360</b>	<b>1410,1500</b>
<b>Temperatura de depósito = 400 °C</b>					
s/H <sub>2</sub> O	✓	✓ ✓ ✓	✓	✓ ✓	✓ ✓ ✓
c/H <sub>2</sub> O	✓ ✓	✓	✓	✓ ✓	✓ ✓
c/H <sub>2</sub> O- NH <sub>4</sub> OH	✓ ✓ ✓	✓	✓	X	✓
<b>Temperatura de depósito = 450 °C</b>					
s/H <sub>2</sub> O	✓	✓ ✓ ✓	✓	✓	✓ ✓ ✓
c/H <sub>2</sub> O	✓ ✓	✓	✓	✓	✓ ✓
c/H <sub>2</sub> O- NH <sub>4</sub> OH	✓ ✓ ✓ ✓	✓	✓	✓	✓
<b>Temperatura de depósito = 500 °C</b>					
s/H <sub>2</sub> O	✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓	✓	✓ ✓
c/H <sub>2</sub> O	✓ ✓ ✓	✓	✓ ✓	✓	✓
c/H <sub>2</sub> O- NH <sub>4</sub> OH	✓ ✓ ✓ ✓	✓	✓ ✓	✓	X
<b>Temperatura de depósito = 550 °C</b>					
s/H <sub>2</sub> O	✓ ✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	X	despreciable
c/H <sub>2</sub> O	✓ ✓ ✓	✓	✓ ✓	✓	despreciable
c/H <sub>2</sub> O- NH <sub>4</sub> OH	✓ ✓ ✓ ✓	✓	✓ ✓	X	X

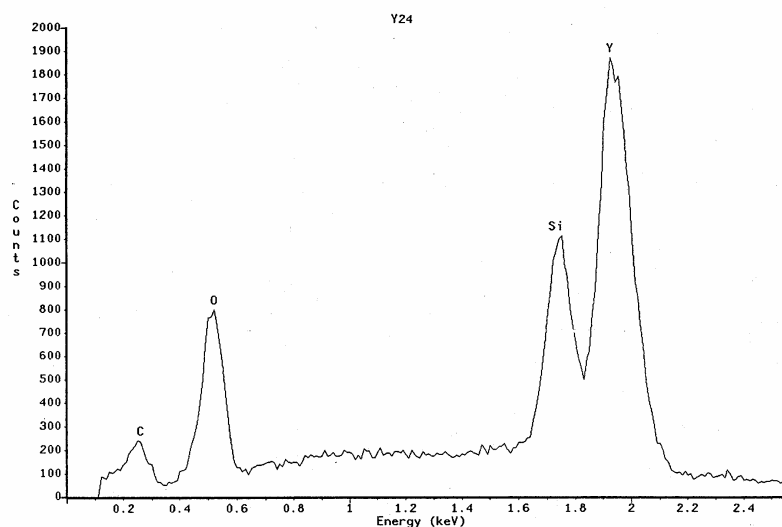
Nota: X No hay presencia de la banda

- ✓ Banda débil
- ✓ ✓ Banda media
- ✓ ✓ ✓ Banda fuerte
- ✓ ✓ ✓ ✓ Banda muy fuerte

### 4.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS.

#### 4.3.1 Composición química de las películas.

La composición química de las películas fue determinada mediante Espectroscopia de Rayos X Dispersados (EDS). Esta medida fue llevada a cabo dentro del Microscopio Electrónico de Barrido. Se determinó la estimación relativa de la composición química de todas las películas depositadas bajo las condiciones experimentales ya mencionadas. Algunos espectros de EDS característicos de las películas son mostrados en las Figs. 4.11 a 4.13. Para ilustrar, se muestran aquéllos espectros de películas que fueron depositadas a 500 °C. Por ejemplo, la Fig. 4.11 muestra el espectro de EDS para una película de  $Y_2O_3$  depositada a una temperatura de 500 °C, sin la adición de  $H_2O$ . La Fig. 4.12 muestra el espectro de una película depositada a la misma temperatura (500 °C), pero asistida con la adición de agua  $H_2O$  y la Fig. 4.13 muestra el espectro de EDS para una película de  $Y_2O_3$  depositada también a 500 °C, pero con adición de la mezcla  $1H_2O:1NH_4OH$ .



**Fig. 4.11** Espectro de EDS para una película de  $Y_2O_3$  depositada a una temperatura de 500 °C, sin la adición de  $H_2O$ .

Todos los espectros fueron adquiridos al mismo tiempo de conteo de rayos X característicos y con condiciones similares de voltaje de aceleración del microscopio. Debido a la falta de un patrón de  $Y_2O_3$  no se llevó a cabo una estimación mayormente cuantitativa. Más bien con los resultados obtenidos se lleva a cabo un análisis predominantemente cualitativo.

El porcentaje atómico de los elementos presentes en las películas: Oxígeno, Itrio y Carbono se muestran en la tabla 4.6.

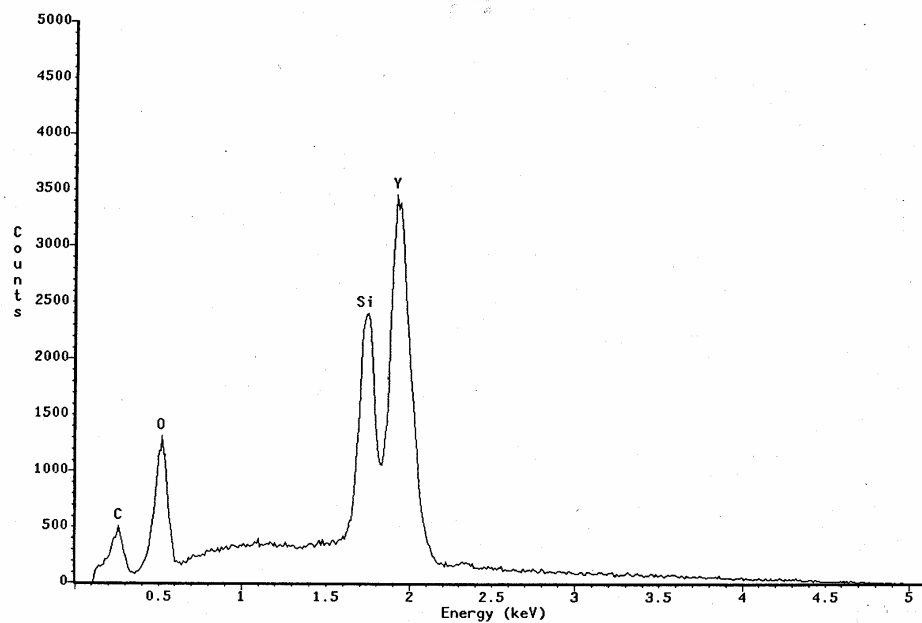


Fig. 4.12 Espectro de una película depositada a la misma temperatura (500 °C), pero asistida con la adición de  $H_2O$ .

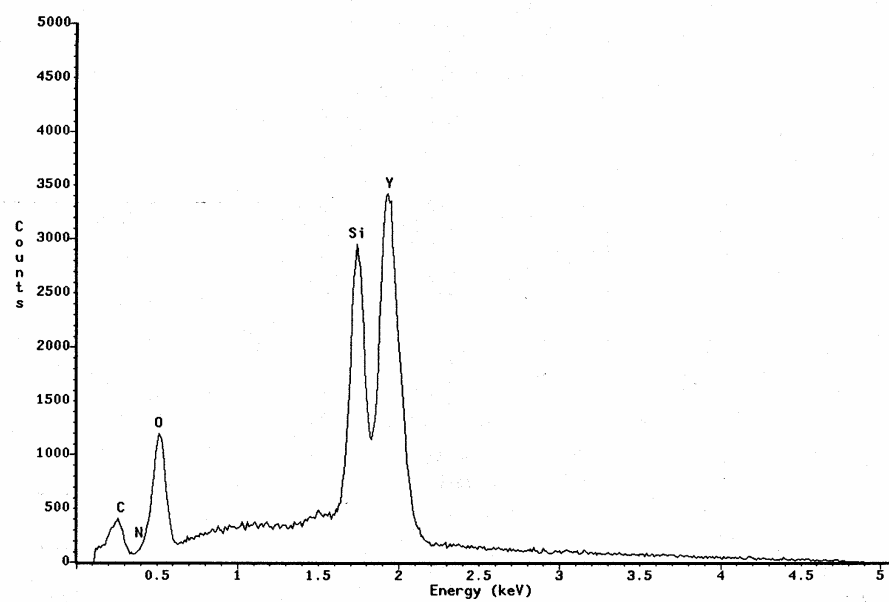


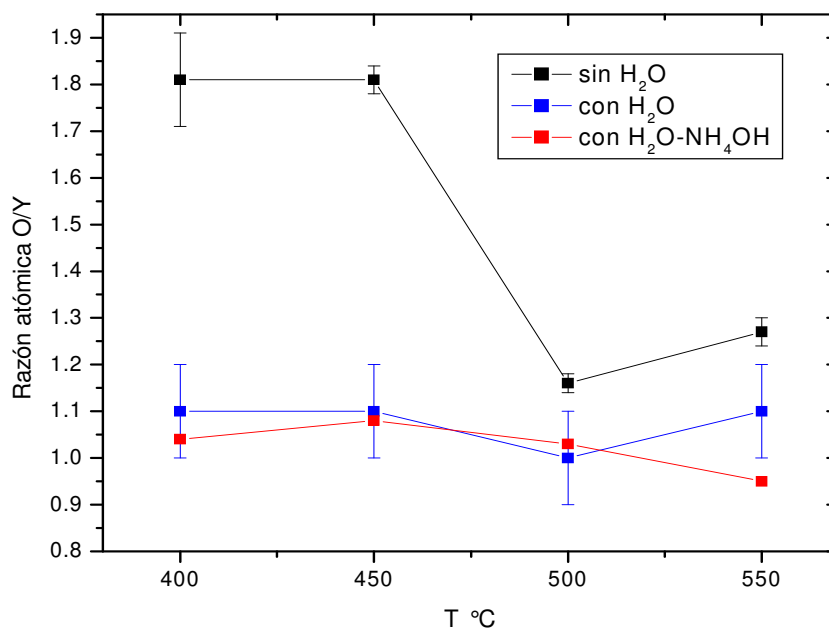
Fig. 4.13 Espectro de EDS para una película de  $Y_2O_3$  depositada a 500 °C, pero con adición de la mezcla  $1H_2O:1NH_4OH$

**Tabla 4.6 Resultados de EDS.**

<b>Películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas sin adición de H<sub>2</sub>O</b>			
<b>Temperatura</b>	<b>% at Y</b>	<b>% at O</b>	<b>% at C</b>
<b>400</b>	<b>20.1 ± 1.1</b>	<b>36.5 ± 1.0</b>	<b>43.4 ± 2.1</b>
<b>450</b>	<b>22.1 ± 0.4</b>	<b>40.1 ± 0.4</b>	<b>37.7 ± 0.7</b>
<b>500</b>	<b>26.2 ± 0.6</b>	<b>30.6 ± 0.9</b>	<b>43.3 ± 1.5</b>
<b>550</b>	<b>25.0 ± 0.1</b>	<b>31.8 ± 1.0</b>	<b>43.1 ± 1.1</b>
<b>Películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas con adición de H<sub>2</sub>O</b>			
<b>Temperatura</b>	<b>% at Y</b>	<b>% at O</b>	<b>% at C</b>
<b>400</b>	<b>23.7 ± 1.1</b>	<b>27.1 ± 0.5</b>	<b>49.2 ± 1.6</b>
<b>450</b>	<b>24.9 ± 0.5</b>	<b>27.2 ± 0.7</b>	<b>47.8 ± 0.4</b>
<b>500</b>	<b>25.4 ± 0.4</b>	<b>26.5 ± 0.2</b>	<b>48.1 ± 0.2</b>
<b>550</b>	<b>21.8 ± 0.6</b>	<b>23.8 ± 0.6</b>	<b>54.4 ± 1.1</b>
<b>Películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas con adición de H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>OH</b>			
<b>Temperatura</b>	<b>% at Y</b>	<b>% at O</b>	<b>% at C</b>
<b>400</b>	<b>23.3 ± 1.2</b>	<b>24.3 ± 0.8</b>	<b>52.4 ± 2.0</b>
<b>450</b>	<b>24.1 ± 0.4</b>	<b>26.2 ± 1.3</b>	<b>49.7 ± 1.7</b>
<b>500</b>	<b>26.5 ± 0.1</b>	<b>27.5 ± 0.5</b>	<b>46.0 ± 0.5</b>
<b>550</b>	<b>24.3 ± 1.2</b>	<b>23.8 ± 0.1</b>	<b>51.8 ± 1.4</b>

La estequiometría ideal de las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de tres átomos de oxígeno por dos átomos de itrio: Razón O/Y = 3/2 = 1.5. De los resultados arrojados por EDS, es realizada esta razón y se grafica para cada tipo de película depositadas en función de la temperatura. La Fig. 4.14, mostrada a continuación, ilustra este comportamiento.

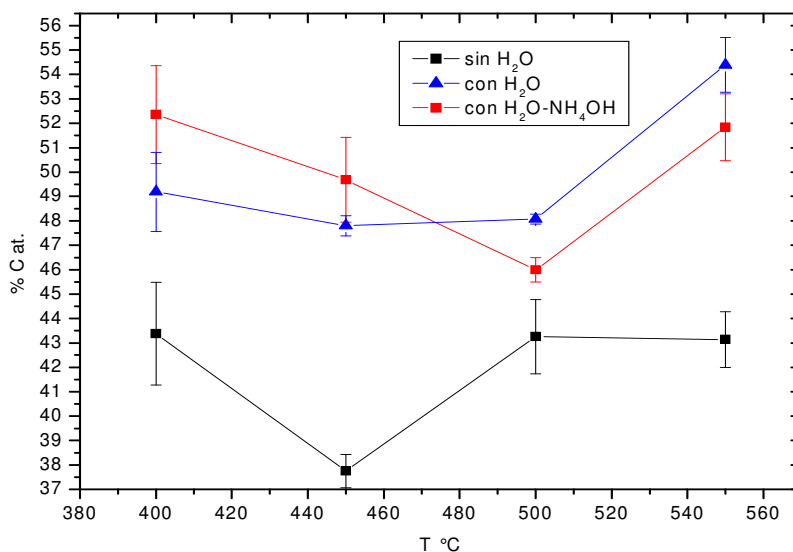




**Fig. 4.14.** Comportamiento de la razón atómica relativa de oxígeno a itrio (determinada por EDS), en las películas depositadas con y sin la adición de H<sub>2</sub>O, además con 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH en función de la temperatura de depósito.

El comportamiento que se observa en la Fig. 4.14 muestra que las películas depositadas con la adición de H<sub>2</sub>O y con la mezcla 1H<sub>2</sub>O:1NH<sub>4</sub>OH, la razón atómica es aproximadamente constante en el rango de temperatura de 400 a 550 °C. Una razón de O/Y un poco baja, comparada con las películas depositadas únicamente con la adición de H<sub>2</sub>O, es observada en las películas depositadas con la mezcla 1H<sub>2</sub>O:1NH<sub>4</sub>OH salvo las depositadas a 500 °C. Por otro lado, la razón de oxígeno a itrio en las películas depositadas sin la adición de H<sub>2</sub>O es alta. Esto indicaría que en las películas depositadas a temperaturas de 400 y 450 °C, principalmente, son deficientes en estequiometría, ricas en oxígeno y como lo muestran los resultados de Espectroscopia Infrarroja y Elipsometría, muy probablemente de calidad porosa.

Por otro lado la presencia de carbono en los espectros de IR es también observada como ya fue mencionado, la presencia de residuos de carbono es debido probablemente a una incompleta descomposición de los reactivos y solventes empleados [J. Guzmán-Mendoza 2004] para el depósito de las películas. En este análisis por EDS la cantidad de carbono no sigue una tendencia a reducirse con el incremento de la temperatura, como se muestra a continuación en el gráfico del % de Carbono en función de la temperatura (Fig.4.15).



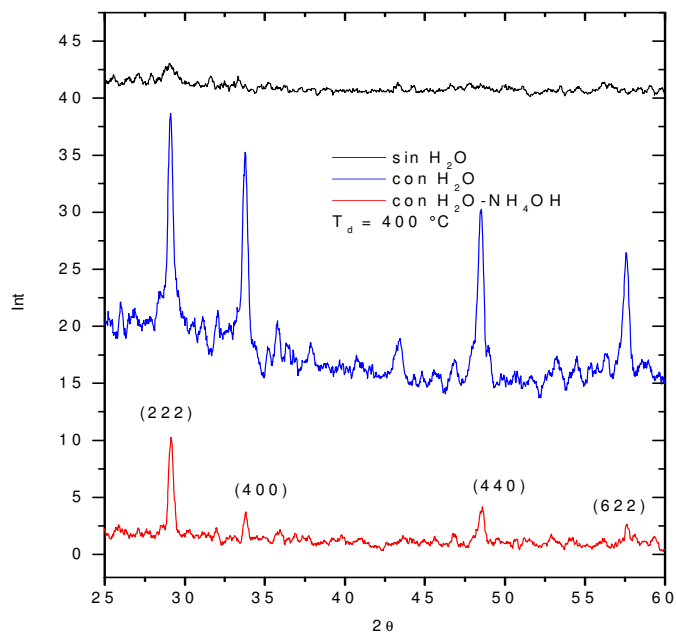
**Fig. 4.15.** Comportamiento del porcentaje de Carbono (determinada por EDS), en las películas depositadas con y sin la adición de H<sub>2</sub>O, además con 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH en función de la temperatura de depósito.

Como se observa en la grafica comparativa (con las tres variantes con y sin H<sub>2</sub>O además de 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH) el porcentaje atómico del carbono de las películas depositadas sin agua es menor que las que llevan agua, sin embargo de acuerdo con los resultados de IR se observa lo contrario es decir que las películas depositadas sin agua presentan bandas más intensas (1410 y 1510 cm<sup>-1</sup>) asociadas con carbono del grupo funcional carbonilo y del vinilo. Por otro lado se observa que hay una ligera disminución del % de carbono a la temperatura de 500° con la variante de la adición de 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH. Además se observa que en ambas películas depositadas con H<sub>2</sub>O ó 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH a la mayor temperatura (550°C) existe mayor cantidad de carbono. Este resultado puede ser argumentado por las condiciones en que opera el microscopio. Un experimento de prueba consistió en medir la composición química de una pastilla formada con polvos estequiométricos de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El resultado fue obtener altos valores de carbono. Esto permite decir que en buena medida el contenido de carbono observado en las muestras proviene de la contaminación existente en el mismo microscopio. Por consiguiente una estimación precisa del contenido de carbono en las películas no es posible dar mediante la espectroscopia de rayos X dispersados (EDS), en este sentido el contenido de carbono es estimado de manera más precisa mediante medidas de espectrometría infrarroja.

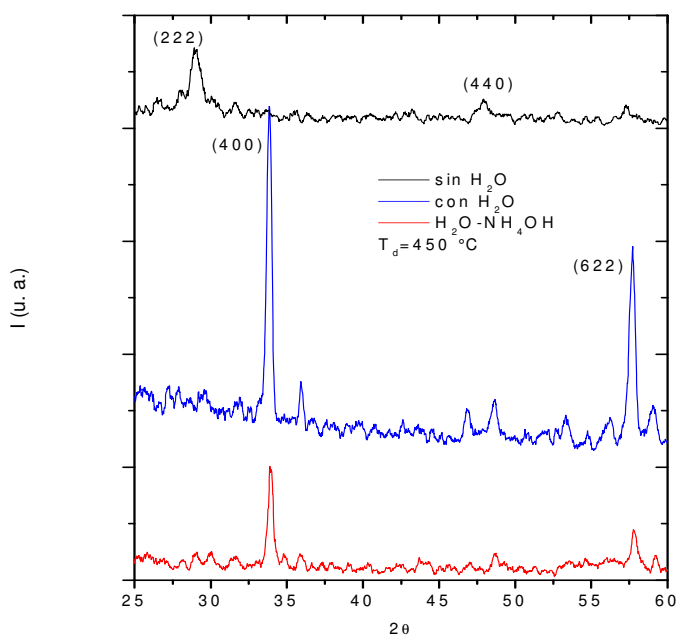
### 4.3.2 Difracción de rayos-X

Las películas de  $Y_2O_3$  también fueron estudiadas por difracción de rayos X (DRX) como se muestra en los difractogramas 4.16-4.19, para las películas sin y con la adición de  $H_2O$  así como, con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ . Los espectros de rayos X fueron adquiridos en la condición de ángulo rasante. Los picos intensos que se ubican en  $2\Theta = 29.1^\circ, 32.9^\circ, 48.5^\circ$  y  $57.6^\circ$  fundamentalmente en las películas depositadas con  $H_2O$  así como con  $1H_2O-1NH_4OH$  corresponden a los picos de difracción (222), (400), (440) y (622) respectivamente, y son consistentes con la tarjeta JCPDS # 43-1036, (ver apéndice I) correspondiente a la fase cúbica del  $Y_2O_3$  (con un parámetro de red de  $10.604 \text{ \AA}$ ). Estos espectros muestran que las películas depositadas con  $H_2O$  y  $1H_2O-1NH_4OH$  principalmente resultaron ser policristalinas. Esta estructura cúbica del  $Y_2O_3$  también fue obtenida por la técnica de espurreo por radiofrecuencia magnetron [R. H. Horng, 1996]. Por otro lado como se observa en las figuras 4.16-4.19 los picos de difracción (222), (400), (440) y (622) son más notorios cuando las películas son depositadas con la variante de emplear la adición de  $H_2O$  que cuando se utiliza  $1H_2O-1NH_4OH$  a la temperatura de  $400^\circ\text{C}$ . Sin embargo, a las temperaturas de  $450-550^\circ\text{C}$  únicamente se presentan los picos (400) y (622), pero con mayor intensidad el pico (400) y este último es todavía más intenso a la temperatura de  $550^\circ\text{C}$ , por lo que existe una clara tendencia a la orientación preferencial (400). Esta orientación ha sido reportada por R.H. Horng et al. cuando sintetiza películas delgadas de  $Y_2O_3$  a la temperatura de  $850^\circ\text{C}$  por el método de espurreo por r. f. magnetron [R. H. Horng, 1996]. En este estudio, en la 2ª y 3ª variante es decir con  $H_2O$  y  $1H_2O-1NH_4OH$  en sus difractogramas se resalta la orientación preferencial (400). Sin embargo se observan picos con baja intensidad en las muestras depositadas con  $H_2O-NH_4OH$ . Esto sugiere que estas películas son menos policristalinas.

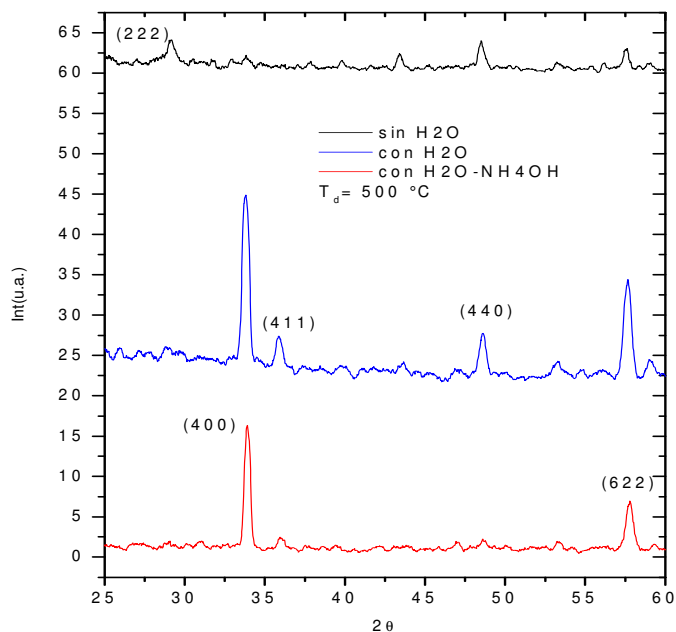
En los difractogramas de las películas depositadas sin la adición de  $H_2O$  se observan picos de muy baja intensidad, únicamente en las temperaturas de  $450$  y  $500^\circ\text{C}$  y en las de  $400$  y  $550^\circ\text{C}$ , no se observan picos, por lo que sugiere que existe una clara tendencia de la obtención de películas amorfas y que parece estar de acuerdo con los resultados de Microscopia de Fuerza Atómica donde se obtienen valores bajos de rugosidad ( $14-38 \text{ \AA}$ ) como se vera más adelante.



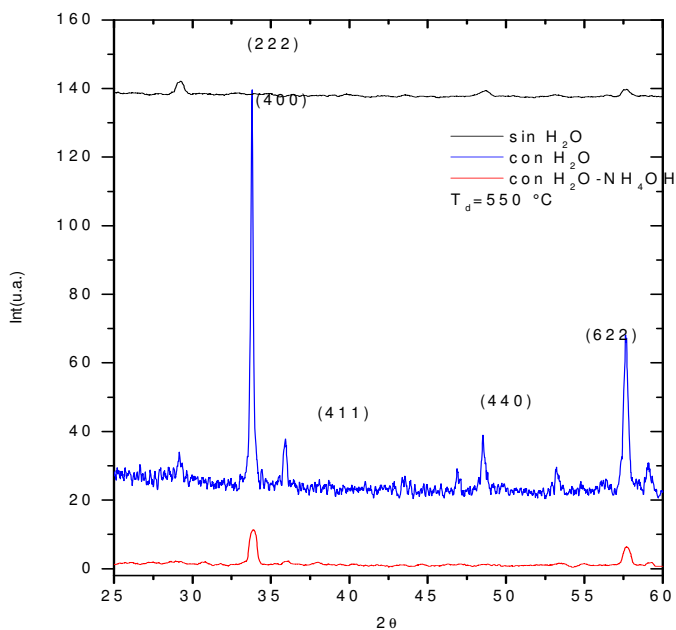
**Fig. 4.16.** Difractograma de rayos X de las películas de  $Y_2O_3$  depositadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , con y sin la adición de  $H_2O$  así como con la adición de  $H_2O-NH_4OH$ .



**Fig. 4.17.** Difractograma de rayos X de las películas de  $Y_2O_3$  depositadas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , con y sin la adición de  $H_2O$ , así como con la adición de  $H_2O-NH_4OH$ .



**Fig.4.18.** Difractograma de rayos X de las películas de  $Y_2O_3$  depositadas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , con y sin la adición de  $H_2O$ , así como con la adición de  $H_2O-NH_4OH$ .

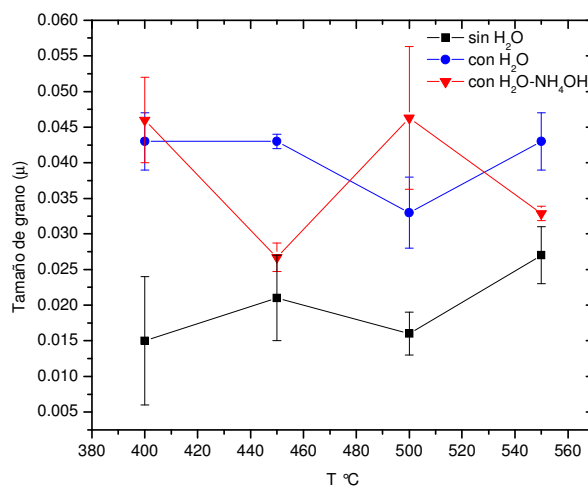


**Fig. 4.19.** Difractograma de rayos X de las películas de  $Y_2O_3$  depositadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , con y sin la adición de  $H_2O$ , así como con la adición de  $H_2O-NH_4OH$ .

El tamaño de grano fue estimado a partir amplitud de los picos (222), (400), (440) y (622) considerando el promedio de estos y con la ayuda de la formula de Scherrer ( $T = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$ ) se

obtuvieron los valores que se reportan en la tabla 4.7 y se grafican en la Fig. 4.20.

De esta manera, el análisis de difracción de rayos X nos permite establecer que el  $Y_2O_3$  se sintetiza en la fase cúbica.



**Fig. 4.20** Comportamiento del tamaño de cristal en función de la temperatura para películas de  $Y_2O_3$  depositadas con y sin la adición de  $H_2O$  así como de  $1H_2O-1NH_4OH$

Con respecto a la grafica 4.20 en donde se muestra el comportamiento del tamaño de grano en función de la temperatura, se observa que las películas depositadas sin la adición de agua presentaron un tamaño de cristal en el orden de  $0.015\mu$  y se observa la tendencia de un mayor tamaño de grano a una temperatura mayor. Mientras que las muestras que fueron depositadas con  $H_2O$  ó  $1H_2O-1NH_4OH$  mostraron un valor aproximado del orden de  $0.043\mu$  y  $0.046\mu$  respectivamente.

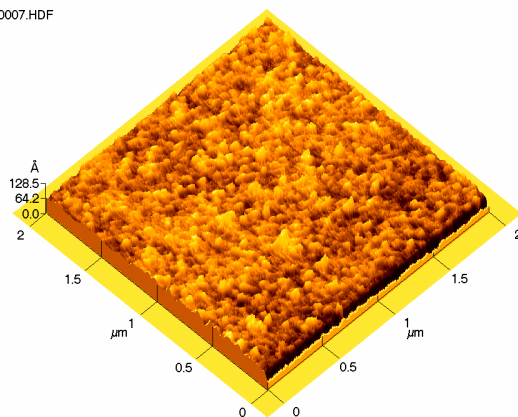
### 4.3.3 Microscopia de Fuerza Atómica

El análisis de superficie de las películas se realizó utilizando la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica.

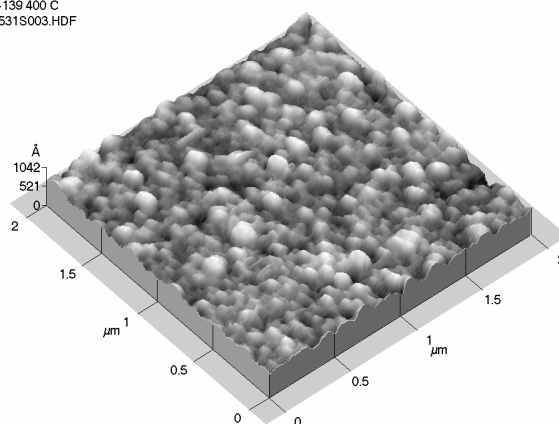
Las Figuras 4.21 a 4.24 presentan las imágenes de microscopia de fuerza atómica de la superficie de las películas depositadas en el rango de temperaturas de  $400-550^\circ C$  sin y con la

adición de H<sub>2</sub>O además de 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH en el orden de arriba hacia abajo respectivamente. Las imágenes muestran un área superficial de 4 μ<sup>2</sup>. En las películas depositadas sin adición de H<sub>2</sub>O ó NH<sub>4</sub>OH son en general planas, presentan una superficie de baja rugosidad (14-38Å). Aquellas depositadas con adición H<sub>2</sub>O resultan más bien con una morfología granular. Por otro lado, aquellas que se depositaron con la adición de 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH presentan una morfología con un alto grado de texturización. Además de tener influencia en la orientación preferencial (400) de la fase cúbica del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, según los resultados de difracción de rayos X.

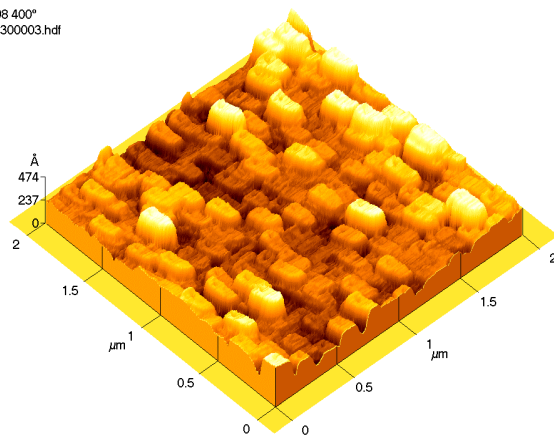
y-20  
03310007.HDF



y-139 400 C  
0531S003.HDF

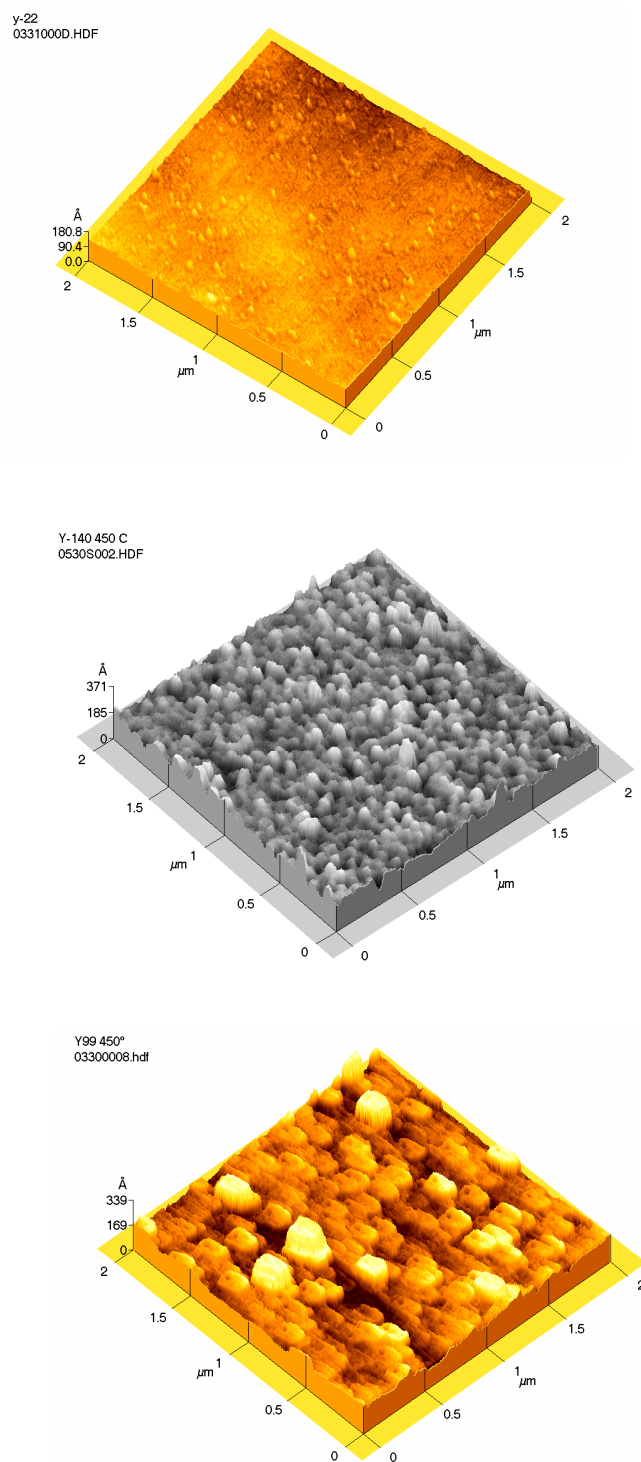


Y98 400°  
03300003.hdf

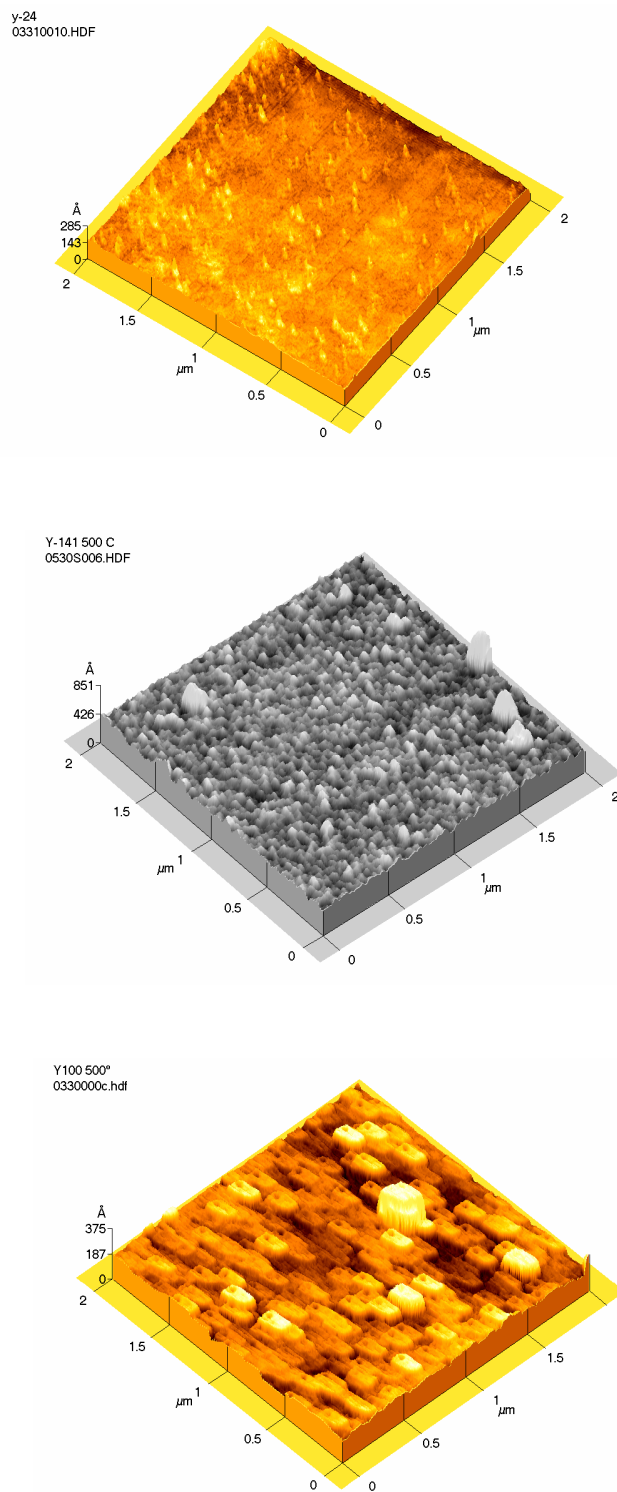


**Fig.4.21** Morfología superficial de las películas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  depositadas a 400 °C sin  $\text{H}_2\text{O}$ , con  $\text{H}_2\text{O}$  y además con  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$



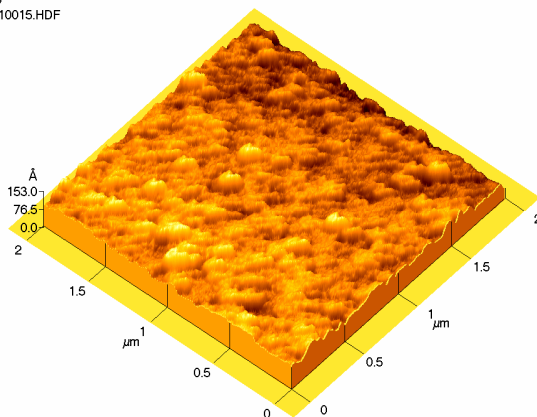


**Fig.4.22** Morfología superficial de las películas de  $Y_2O_3$  depositadas a 450 °C sin  $H_2O$ , con  $H_2O$  y con  $1H_2O-1NH_4OH$

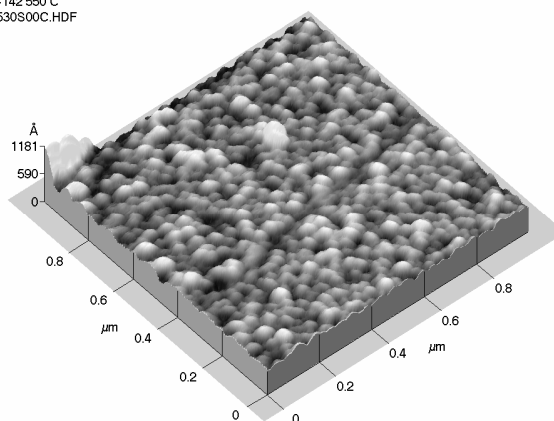


**Fig.4.23** Morfología superficial de las películas de  $Y_2O_3$  depositadas a 500 °C sin  $H_2O$ , con  $H_2O$  y con  $1NH_4OH$

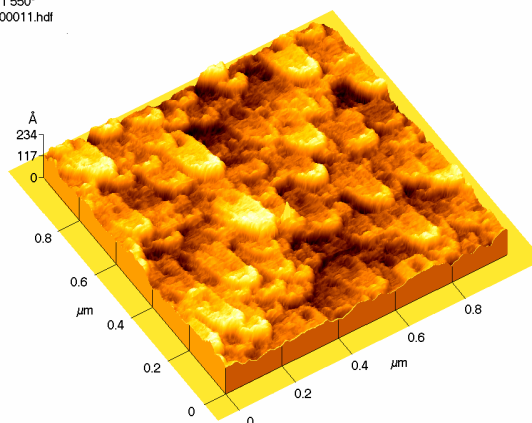
y-26  
03310015.HDF



Y-142 550 C  
0530S00C.HDF



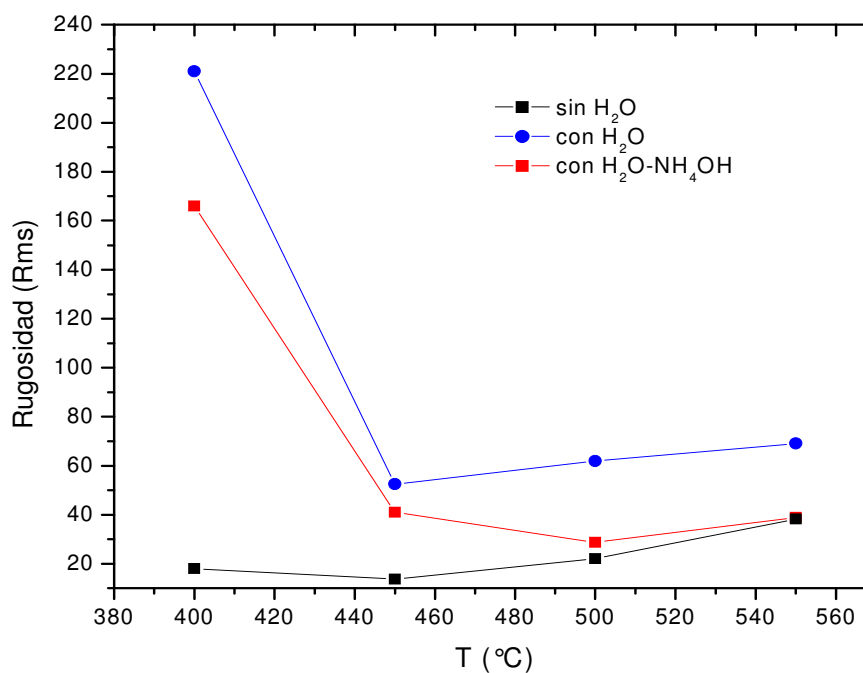
Y101 550°  
03300011.hdf



**Fig.4.24** Morfología superficial de las películas de  $Y_2O_3$  depositadas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  sin  $H_2O$ , con  $H_2O$  y con  $1NH_4OH$

La Fig. 4.25 muestra la grafica del comportamiento de la rugosidad en función de la temperatura para depósitos efectuados con y sin H<sub>2</sub>O además de 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH. En el primer caso donde no se adiciona agua, la superficie de la película es menos rugosa (14-38 Å) observándose un incremento de la rugosidad cuando se incrementa la temperatura y esto es debido probablemente al aumento de tamaño de grano, como lo muestran los resultados de DRX en la fig. 4.20. Se observa también que la rugosidad aumenta (52-69Å) en el segundo caso donde se adiciona H<sub>2</sub>O y que son depositadas entre 450 y 550°C. Sin embargo, tiende a disminuir la rugosidad cuando las películas son depositadas con la adición de 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH que es el tercer caso, teniendo valores en el rango de 29-41 Å. Los rangos de rugosidad para ambas condiciones son obtenidos en las películas depositadas entre 450 y 550 °C. También se observa en la grafica que tanto en el segundo como tercer caso la rugosidad es alta, en promedio de 194 Å a la temperatura de 400 °C.

En la tabla 4.7 se resumen los resultados de la caracterización estructural.



**Fig. 4.25** Comportamiento de la rugosidad en función de la temperatura para películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas con y sin H<sub>2</sub>O a si como con H<sub>2</sub>O - NH<sub>4</sub>OH.

*Tabla 4.7 Resumen de la caracterización estructural*

T °C	EDS	DRX	MFA		
	O/Y	ORIENTACION PREFERENCIAL	T. CRISTAL( $\mu$ )	TEXTURIZACION	RUGOSIDAD Å (r m s)
<b>Muestras depositadas sin vapor de H<sub>2</sub>O</b>					
400	1.81 ± 0.10	No hay	0.015± 0.009	No hay	18
450	1.81 ± 0.03	(2 2 2)	0.021± 0.006	No hay	13.6
500	1.16 ± 0.02	mínima (4 4 0)	0.016± 0.003	No hay	22.1
550	1.27 ± 0.03	No hay	0.027± 0.004	No hay	38.2
<b>Muestras depositadas con vapor de H<sub>2</sub>O</b>					
400	1.13 ± 0.03	(222), (400)	0.043± 0.004	No hay	221
450	1.08 ± 0.04	(4 0 0)	0.043± 0.001	No hay	52.5
500	1.04 ± 0.02	(4 0 0)	0.033± 0.005	No hay	62
550	1.09 ± 0.01	(4 0 0)	0.043± 0.004	No hay	69.1
<b>Muestras depositadas con vapor de H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>OH</b>					
400	1.04 ± 0.01	(2 2 2)	0.046± 0.006	Alto grado	166
450	1.08 ± 0.05	(4 0 0)	0.027± 0.002	Alto grado	41
500	1.03 ± 0.01	(4 0 0)	0.046± 0.010	Alto grado	28.7
550	0.95 ± 0.07	(4 0 0)	0.033± 0.001	Alto grado	38.9

#### 4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTRICA DE LAS PELICULAS.

La caracterización eléctrica se realizó en estructuras MOS fabricadas con las películas de  $Y_2O_3$  depositadas a cada temperatura y c/s la adición de  $H_2O$ , así como con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ . Como ya se ha mencionado, los substratos de silicio empleados para esta caracterización fueron de tipo-n, de baja resistividad y con orientación cristalográfica (100). Para las medidas de corriente contra voltaje ( $I$  vs.  $V$ ) se empleó una rampa triangular de  $\sim 0.5$  V/seg y se aplicó a una serie de capacitores (máximo 5) en cada película de  $Y_2O_3$ . Los resultados mostrados corresponden al promedio de los diferentes capacitores. Las medidas de  $I$  vs.  $V$  están expresadas en términos de densidad de corriente vs. campo eléctrico ( $J$  vs.  $E$ ), aplicado a la estructura, con el propósito de evitar diferencias en comparación debido a pequeñas variaciones en los espesores de las películas. La normalización de la corriente al área del capacitor da la densidad de corriente ( $J$ , Amp/cm<sup>2</sup>). Mientras que la normalización del voltaje al espesor del óxido da el valor del campo eléctrico ( $E$ , MV/cm) aplicado a la estructura MOS. Los espesores de las muestras fueron determinados previamente por elipsometría de una longitud de onda, mientras que el área de los capacitores fue de 0.011 cm<sup>2</sup>, determinado por medio del perfilómetro de superficie.

Para las medidas de Capacitancia contra Voltaje ( $C$  vs.  $V$ ) se tomaron como máximo 5 capacitores de cada muestra depositadas a las diferentes temperaturas y con las diferentes condiciones c/s la adición de  $H_2O$  y  $1H_2O:1NH_4OH$ . Los resultados mostrados corresponden al promedio de los diferentes capacitores. Una rampa de voltaje de  $\sim 100$  mV/s en d.c fue aplicada para calcular la medida de la capacitancia cuasistática. Adicionalmente, una señal alterna de 1MHz fue aplicada de manera simultánea para la determinación de la capacitancia en alta frecuencia. El programa empleado para la determinación de las medidas de C-V es el *Model82 C-V Simultáneo*, proporcionado por Keithley.

##### 4.4.1 Características de I-V.

###### 4.4.1.1 Películas de $Y_2O_3$ depositadas sin la adición de agua.

Las figuras 4.26 a 4.29 muestran curvas características de densidad de corriente contra campo eléctrico aplicado en muestras depositadas a 400, 450, 500 y 550 °C, respectivamente. En promedio se puede decir que las películas presentan una muy rápida conducción eléctrica

desde campos eléctricos bajos, menores a 0.2 MV/cm. A este valor de campo eléctrico se obtiene en promedio un nivel de corriente del orden de  $\sim 10^{-2}$  Amp/cm<sup>2</sup>. La baja calidad en cuanto a resistencia dieléctrica en las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que son depositadas sin la adición de agua puede ser debido a la deficiencia en la composición química de las películas, la presencia de enlaces de tipo-OH en las mismas y/o a una baja densidad de las mismas, (películas porosas). La literatura muestra algunos resultados relativos a la caracterización eléctrica del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hasta donde se sabe, el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fabricado por Rocío Pirofítico no había sido caracterizado desde este punto de vista [Sheng-Yue Wang, et al., (2002)]. La fabricación de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por otras técnicas han reportado una gran variedad de datos relativo a la resistencia dieléctrica del óxido. La diferencia de los resultados es al parecer dependiente de la técnica de depósito, así como de los parámetros involucrados dentro de cada técnica. El Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fabricado por la técnica de espurreo arroja valores de la resistencia dieléctrica del orden de 1.2 a 4.8 MV/cm [J.J. Araiza, et al. (2001)]. Por otro lado, las propiedades eléctricas del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fabricado por la técnica de MBE [V. Ioannou-Sougleridis et al., (2003)], muestran valores del orden de  $10^{-6}$  Amp/cm<sup>2</sup> a un campo aplicado del orden de  $\sim 0.6$  MV/cm.

#### **4.4.1.2 Películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas con la adición de agua.**

Las figuras 4.26 a 4.29 muestran también los gráficos de la densidad de corriente contra campo eléctrico aplicado en muestras depositadas a 400, 450, 500 y 550°C. Se observa en la figura 4.23 la rampa triangular aplicada a la estructura MOS. En promedio se tiene que a partir de un campo de 0.2 MV/cm existe una conducción real a través de la película. El daño que las películas reciben es al parecer de tipo irreversible, ya que en el regreso de la rampa aplicada el nivel de corriente es mayor a 0.1 Amp/cm<sup>2</sup>. Se puede decir de igual manera que la característica eléctrica en las películas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que son depositadas con la adición de agua es también pobre. En general las películas presentan un buen comportamiento aislante hasta un campo eléctrico cercano a 0.4 MV/cm, cuando ellas son depositadas a una temperatura de 450 °C. Después de este valor se tiene el rompimiento dieléctrico.

El efecto de adicionar agua a este tipo de películas al parecer no mejora suficientemente la calidad eléctrica. En trabajos previos (M. Aguilar-Frutis et al., 1998), para la fabricación de óxido de aluminio por la técnica de rocío pirolítico, esta implementación conducía a una mejoría notable en la calidad dieléctrica. Probablemente la naturaleza policristalina de las

películas de  $Y_2O_3$  es un factor importante para la no obtención de las películas delgadas de  $Y_2O_3$  con una mejora en la calidad dieléctrica.

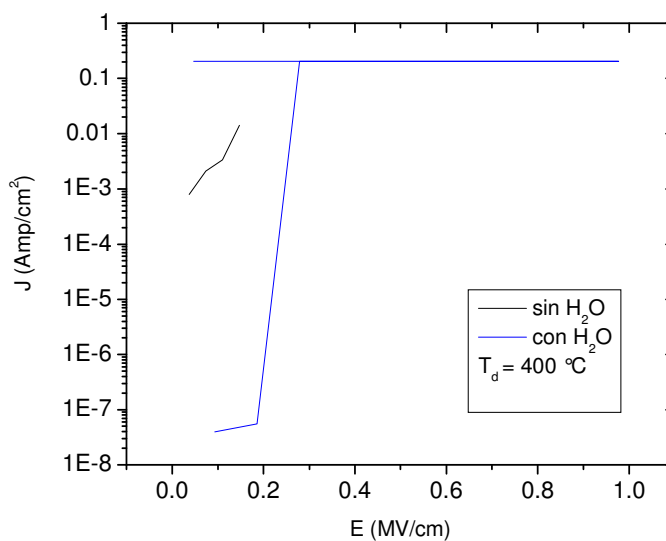


Fig. 4.26 Gráfico  $J$  Vs  $E$  que muestra la comparación de películas delgadas  $Y_2O_3$  depositadas con y sin adición de  $H_2O$  a la temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

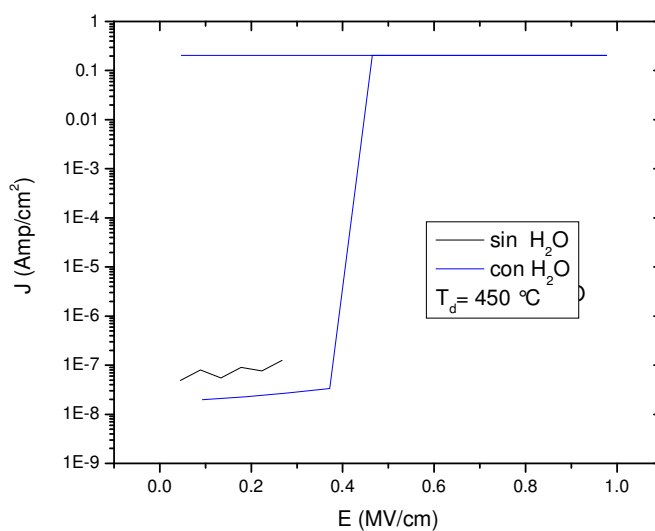


Fig. 4.27 Gráfico  $J$  Vs  $E$  que muestra la comparación de películas delgadas  $Y_2O_3$  depositadas con y sin adición de  $H_2O$  a la temperatura de  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .



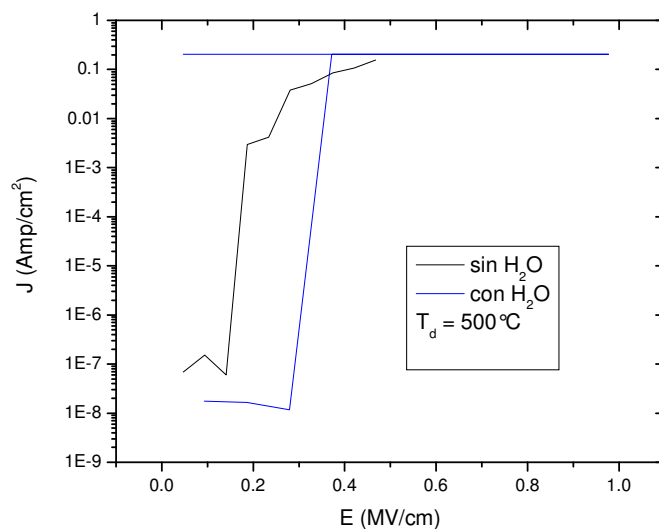


Fig. 4.28 Grafico  $J$  Vs  $E$  que muestra la comparación de películas delgadas  $Y_2O_3$  depositadas con y sin adición de  $H_2O$  a la temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

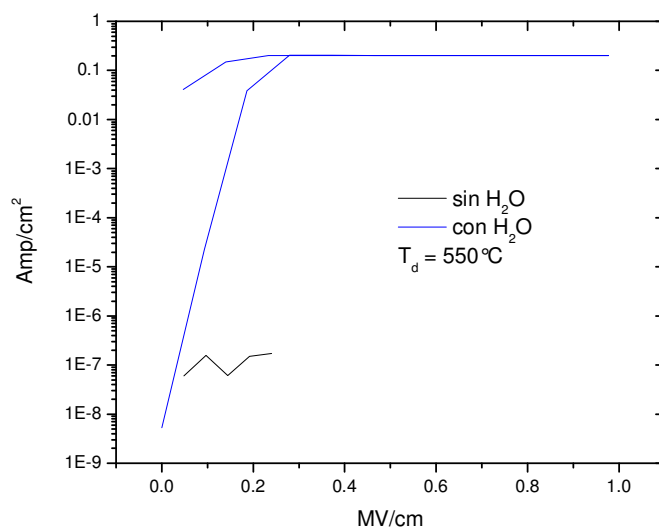


Fig. 4.29 Grafico  $J$  Vs  $E$  que muestra la comparación de películas delgadas  $Y_2O_3$  depositadas con y sin adición de  $H_2O$  a la temperatura de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.4.1.3 Películas de $Y_2O_3$ depositadas con adición de $1H_2O-1NH_4OH$ .

Las figuras 4.30 a 4.33 muestran los gráficos de densidad de corriente contra campo eléctrico de muestras depositadas con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ , depositadas a temperaturas de 400, 450, 500 y 550 °C, respectivamente. La característica eléctrica mostrada en este tipo de películas no cambia significativamente respecto del comportamiento mostrado en las películas depositadas c/s la adición de agua. Se observa en promedio que las películas pueden tolerar campos eléctricos inferiores a 0.2 MV/cm antes de ocurrir el rompimiento dieléctrico. El propósito de adicionar una fuente de nitrógeno (hidróxido de amonio en este caso), es para buscar una mejora en las propiedades dieléctricas [G.Wilk, (2001)] y [K. Xiong, (2006)] de las películas. Estos resultados muestran que en las mediciones de  $I$  vs.  $V$  tal efecto no es observado.

En general la calidad eléctrica en cuanto resistencia dieléctrica no es buena para las películas de  $Y_2O_3$  que son sintetizadas con la técnica de rocío pirolítico.

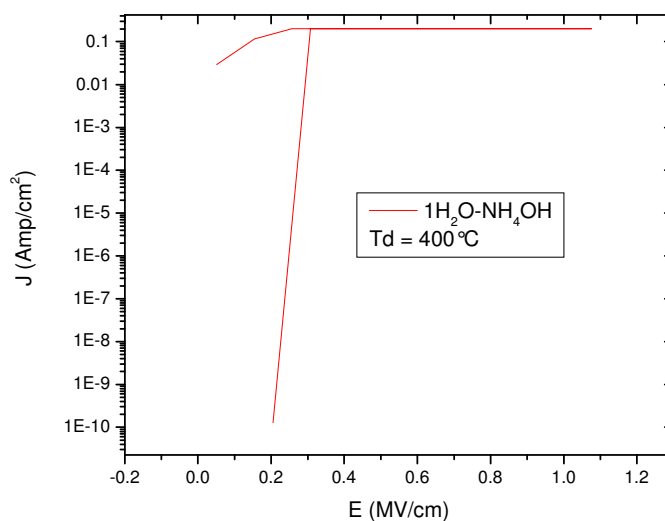


Fig. 4.30 Densidad de corriente contra campo eléctrico para una película de  $Y_2O_3$  depositada a 400 °C con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$

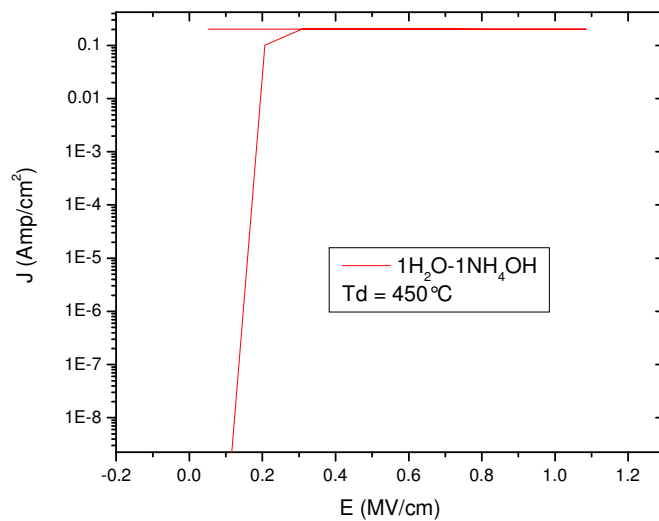


Fig. 4.31 Densidad de corriente contra campo eléctrico para una película de  $Y_2O_3$  depositada a  $450^\circ C$  con la adición de  $1H_2O-1NH_4$

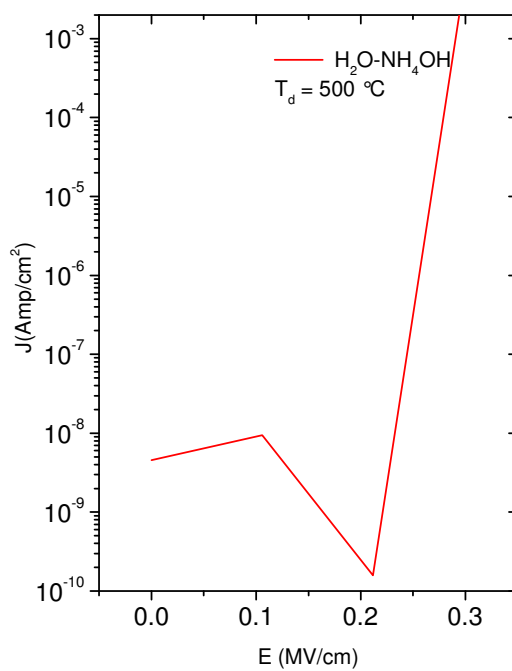


Fig. 4.32 Densidad de corriente contra campo eléctrico para una película de  $Y_2O_3$  depositada a  $500^\circ C$  con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ .

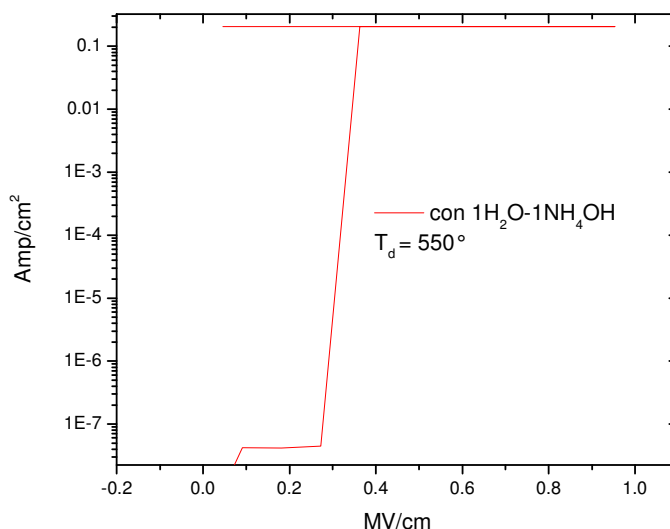


Fig. 4.33 Densidad de corriente contra campo eléctrico para una película de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  depositada a  $550^\circ\text{C}$  con la adición de  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$ .

#### 4.4.2 Características de capacitancia-voltaje (C-V).

##### 4.4.2.1 Películas de $\text{Y}_2\text{O}_3$ depositadas con y sin la adición de agua.

Las Figs. 4.34 a 4.37 muestran los gráficos de  $C$  vs.  $V$  para las películas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  depositadas a  $400$ ,  $450$ ,  $500$  y  $550^\circ\text{C}$ , respectivamente. En cada figura se comparan las curvas para las películas depositadas con y sin la adición de agua. La curva de capacitancia en alta frecuencia fue la única que pudo ser determinada, ya que al parecer la corriente de fuga domina sobre la curva de capacitancia cuasistática. Las curvas de C-V en las películas depositadas sin la adición de agua se muestran en general más deformadas y con mayores corrimientos a lo largo del eje del voltaje. Lo cual es un indicativo de una menor calidad y/o una mayor carga en el óxido. Por otro lado, las curvas de C-V en las películas depositadas con la adición de agua se presentan en general más simétricas para temperaturas de hasta  $500^\circ\text{C}$ . A partir de estas curvas y del valor de la capacitancia en acumulación, se puede determinar el valor de la constante dieléctrica de las películas. La estimación de la constante dieléctrica se hace empleando la fórmula para un capacitor de placas paralelas,  $C = \frac{\kappa\epsilon_0 A}{d}$ . El gráfico de las constantes dieléctricas se muestra en la Fig. 4.42. En las películas depositadas con la adición

de  $H_2O$  se observa que a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  la constante dieléctrica tiene el valor máximo de 13. La constante dieléctrica en las películas depositadas sin la adición de agua es casi independiente de la temperatura, obteniéndose en promedio un valor de 11. Utilizando también el método de pirolisis han encontrado valores de constante dieléctrica entre 6 y 10 [H. Ono. 2001] lo que indica que en este caso se obtienen constantes dieléctricas más altas.

La adición de agua tiende a producir un valor máximo en la constante dieléctrica. A bajas y altas temperaturas se tiene un valor bajo de la constante en promedio 9. Con el incremento de la temperatura ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ ), se alcanza un valor alto, cercano a 13.

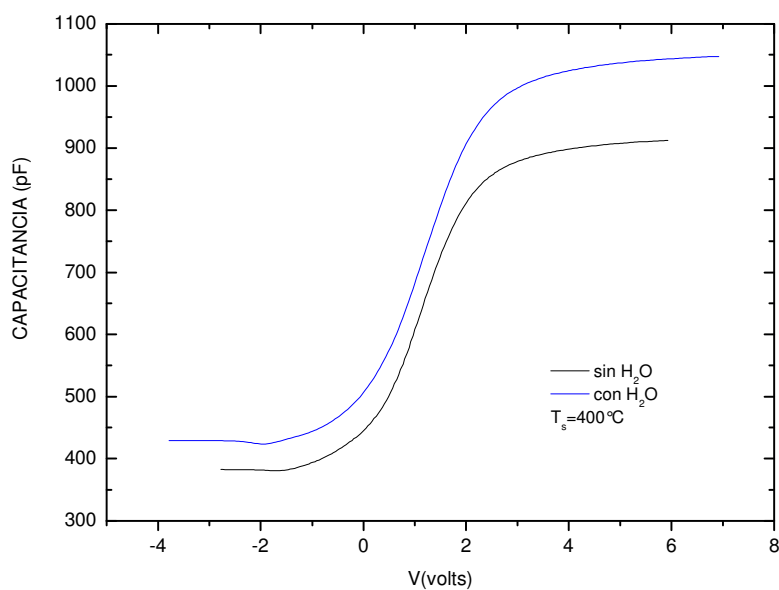


Fig. 4.34. Gráfico de  $C$  vs.  $V$  para películas delgadas de  $Y_2O_3$  depositada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  con y sin la adición de  $H_2O$ .

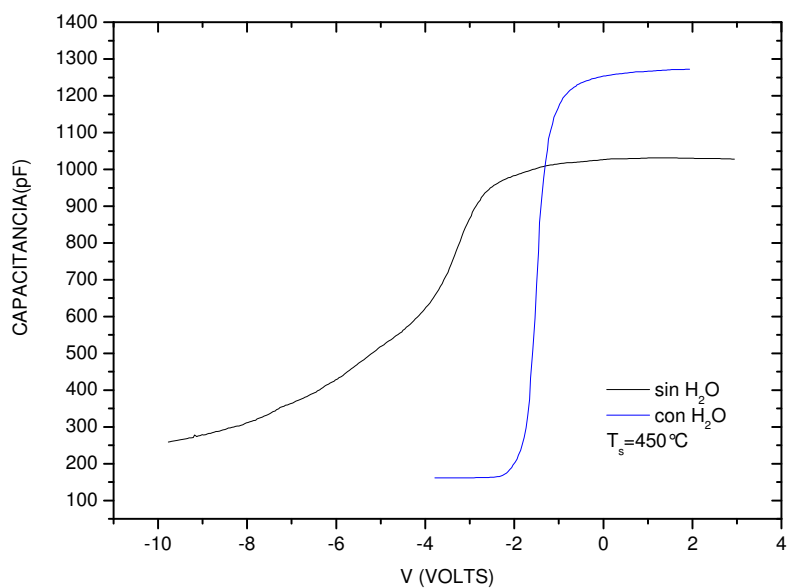


Fig. 4.35. Gráfico de  $C$  vs.  $V$  para películas delgadas de  $Y_2O_3$  depositada a  $450^\circ C$  con y sin la adición de  $H_2O$ .

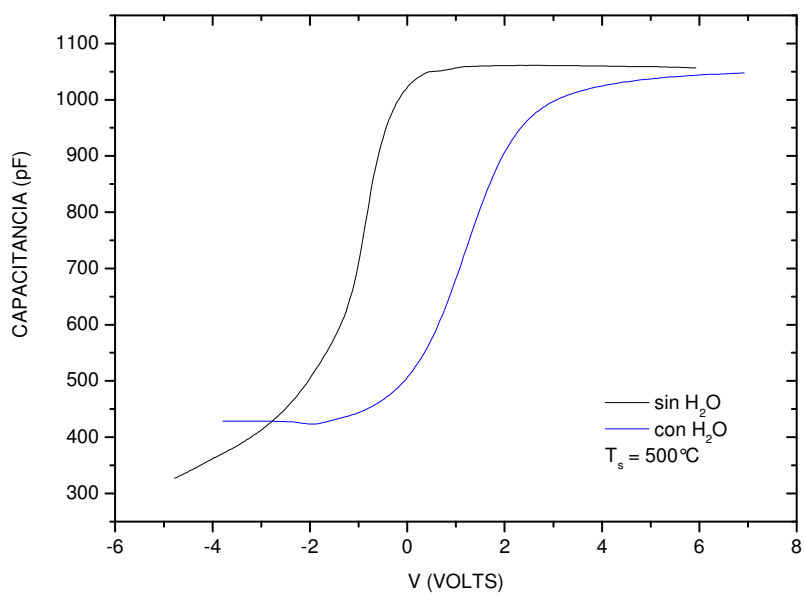


Fig. 4.36 Gráfico de  $C$  vs.  $V$  para películas delgadas de  $Y_2O_3$  depositada a  $500^\circ C$  con y sin la adición de  $H_2O$

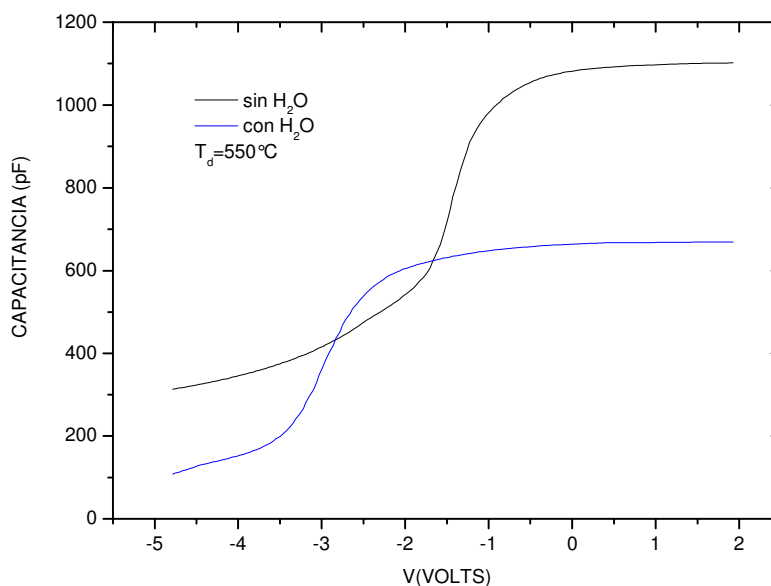


Fig. 4.37. Gráfico de  $C$  vs.  $V$  para películas delgadas de  $Y_2O_3$  depositada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  con y sin la adición de  $H_2O$ .

#### 4.4.2 2 Películas de $Y_2O_3$ depositadas con la adición de $1H_2O-1NH_4OH$ .

Las Figs. 4.38 a 4.41 muestran las curvas de capacitancia voltaje en las películas de  $Y_2O_3$  que se depositaron con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$  a las diferentes temperaturas. En este tipo de películas la determinación de la capacitancia en alta y baja frecuencia fue obtenida a temperaturas de hasta  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . La obtención de ambos tipos de curvas da un indicativo de una mejor calidad de la interfase en las películas depositadas con esta variante.

El valor de la constante dieléctrica en este tipo de películas es muy parecido al que se tiene en aquéllas que son depositadas con la adición de agua. Se tienen valores bajos de la constante para bajas y altas temperaturas de depósito, mientras que se alcanza un máximo a alrededor de los  $450\text{ }^\circ\text{C}$ .

A partir de las curvas de  $C-V$  en alta y baja frecuencia se puede determinar la curva de densidad de estados de interfase en función de la energía de la banda prohibida en el silicio. Las Figs. 4.42 a 4.45 muestran las curvas de densidad de estados de interfase como una función de la energía de la banda prohibida del silicio. La obtención de una densidad de estados del orden de  $10^{10}-10^{11}\text{ cm}^{-2}\text{ eV}^{-1}$  a la mitad del bandgap del silicio permite decir que existe una buena interfase en este tipo de películas que se depositan con  $1H_2O-1NH_4OH$ . La

densidad de estados de interfase más baja obtenida, cercana a la mitad de la banda prohibida, aparece en películas depositadas a 500 °C con un valor del orden de  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ . Sin embargo, el valor bajo de la densidad de estados puede ser debida a la capa de  $\text{SiO}_2$ , ya que un calculo por elipsometria y medidas eléctricas adicionales revelan que el espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$  puede ser del orden de  $\sim 80 \text{ \AA}$ , [G. Alarcón-Flores et al., 2006]. Este valor de densidad de estados se acerca bastante bien al reportado para el  $\text{SiO}_2$  de buena calidad crecido térmicamente sobre Si [E.H. Nicollian, 1982]. Asimismo se ha reportado un valor de  $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  obtenido por la técnica de MBE, mencionando que este valor se puede deber a la contribución del  $\text{SiO}_2$ , [V. Ioannou-Sougliridis, 2003]. En nuestro trabajo, densidades de estados mucho más bajas fueron obtenidas.

Los resultados obtenidos en este trabajo para las películas depositadas con  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$  sugieren que la adición de este aerosol juega un papel muy importante durante el depósito del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ya que se logra una reducción de la densidad de estados de interfase. Este aerosol parece que también influye en la orientación cristalina preferencial (400) de la fase cúbica del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  para temperaturas superiores a 450 °C y en tener películas más limpias. Sin embargo la naturaleza exacta del vapor de  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$  todavía tiene que ser analizada. Trabajos anteriores han mostrado que tratamientos térmicos de nitruros de silicio ( $\text{Si}_x\text{O}_y$ ) con  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}$  reducen la densidad de corriente de fuga [G.D. Wilk, 2001].

K. Xiong et al. mencionan que la incorporación de nitrógeno tiene buenos beneficios en la estabilidad estructural de óxidos de alta constante dieléctrica, se tiene particularmente una rapidez de difusión atómica más baja de impurezas como el boro, arsénico, fosforo y oxígeno, un crecimiento reducido de capa interfacial, eleva la temperaturas de cristalización y disminuye la penetración del boro. El nitrógeno tiene también efectos benéficos en las propiedades eléctricas, incrementando la constante dieléctrica, reduce las corrientes de fuga y mejora la estabilidad eléctrica. La reducción de corriente de fuga ocurre a bajos campos, en donde la conducción Poole Frenkel y el tunelamiento critico por trampas son reducidas ambas. Esto apunta a una reducción en la densidad de estados de la banda prohibida [K.Xiong, 2006]. Por otro lado, también se ha encontrado que el uso de amonio convierte a la superficie del silicio terminado en hidrógenos en una superficie cubierta de una monocapa de nitrógeno. La nitrificación de superficies de silicio ha mostrado que es efectivo como un proceso de secado



químico para la preparación de superficies uniformes de silicio con terminaciones en átomos específicos u otras moléculas en lugar de hidrogeno [S. Takami, 1995]. Por lo que existe la posibilidad que la descomposición del  $\text{NH}_4\text{OH}$  en  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  durante el proceso de deposición favorezca una superficie del silicio terminada en nitrógeno la cual conduce a la formación de una capa de  $\text{SiO}_2$  de alta calidad en la interfase contribuyendo con una baja densidad de estados de interfase.

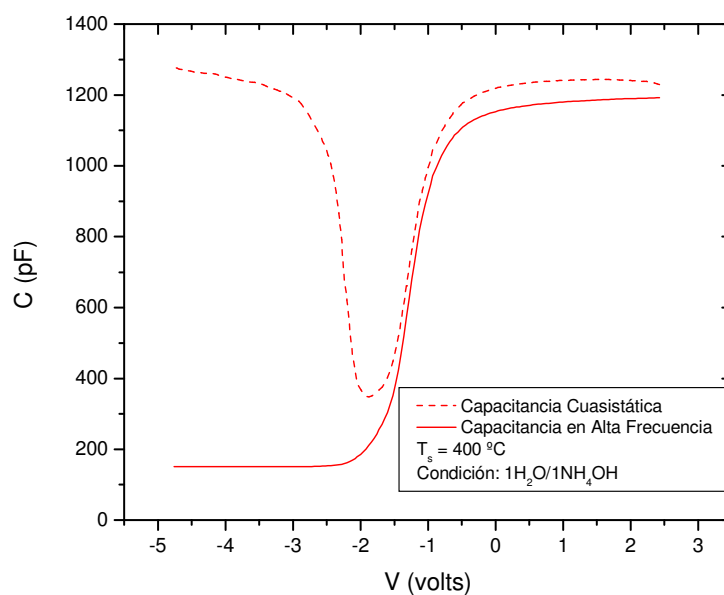


Fig.4.38 Curvas de  $C$  vs.  $V$  de una película depositada a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  con la adición de  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$ .

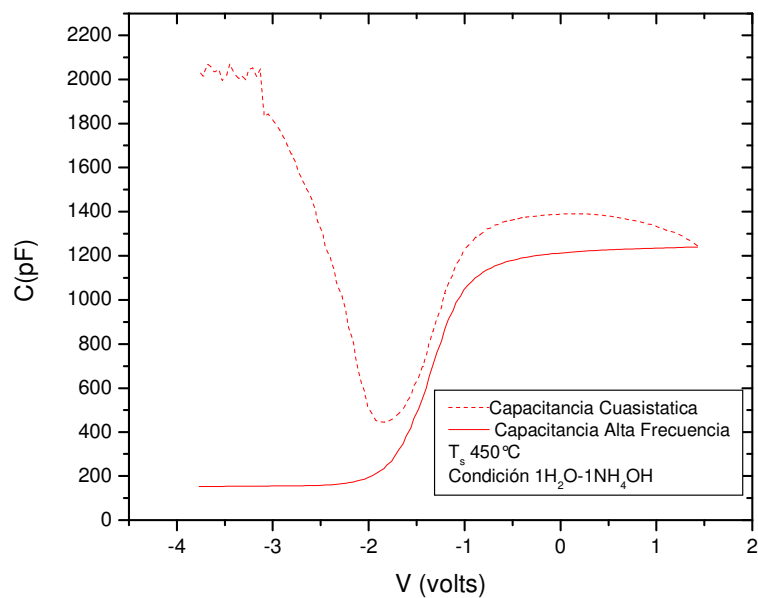


Fig.4.39 Curvas de  $C$  vs.  $V$  de una película depositada a 450 °C con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ .

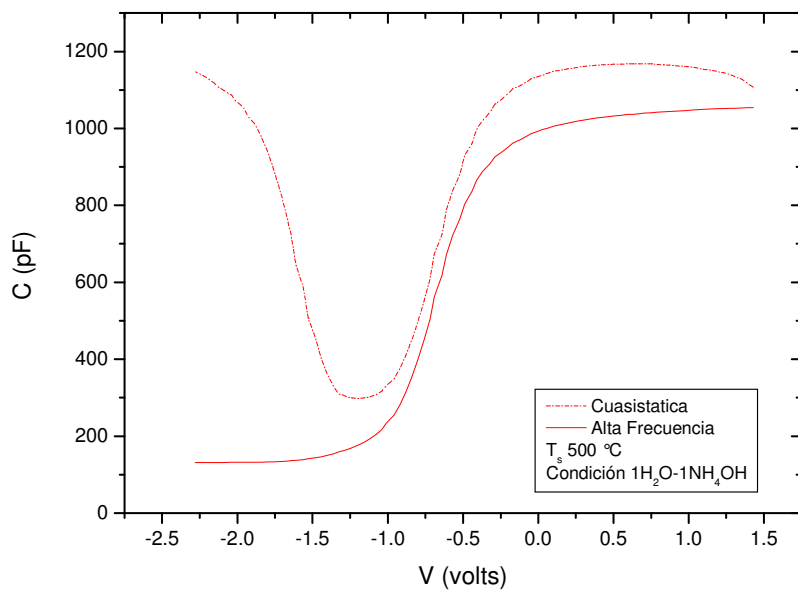


Fig.4.40 Curvas de  $C$  vs.  $V$  de una película depositada a 500 °C con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ .

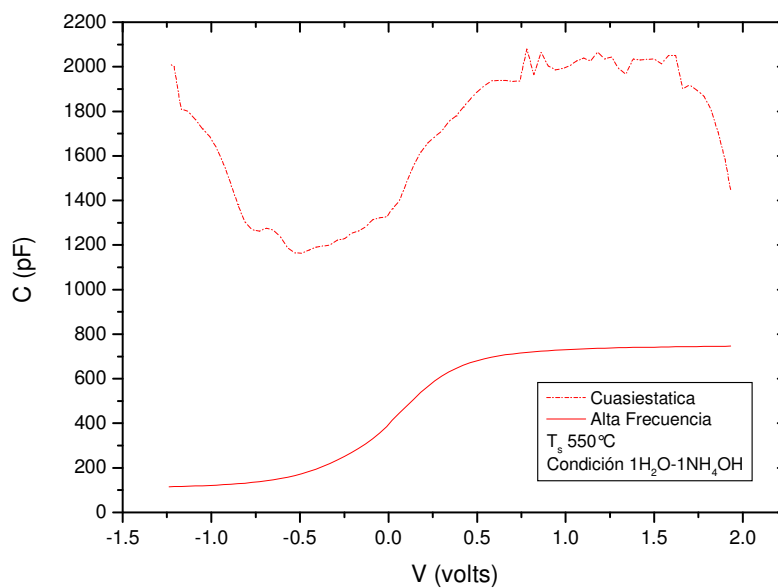


Fig.4.41 Curvas de  $C$  vs.  $V$  de una película depositada a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  con la adición de  $1\text{ H}_2\text{O}-1\text{ NH}_4\text{OH}$ .

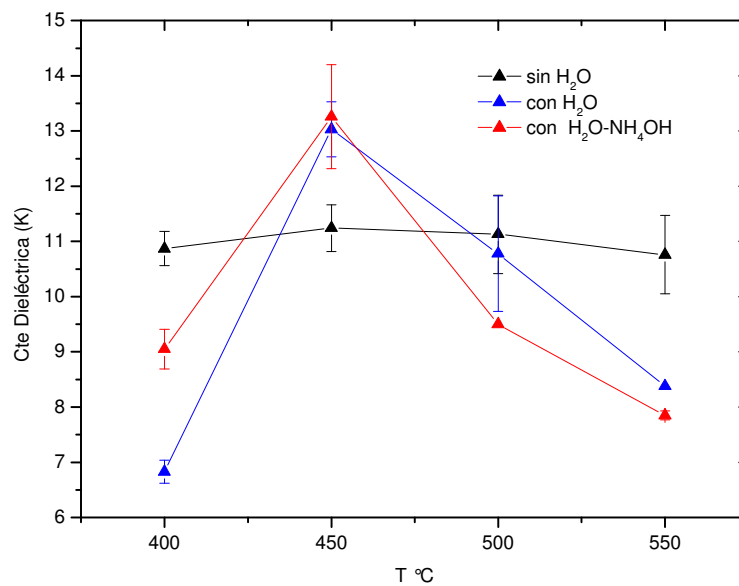


Fig. 4.42 Grafico de las constantes dieléctricas en función de la temperatura para películas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  depositadas sin  $\text{H}_2\text{O}$ , con  $\text{H}_2\text{O}$  y con  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$ .

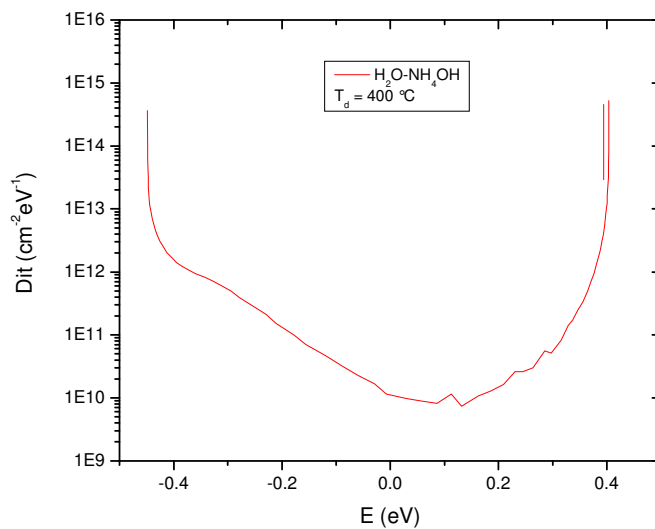


Fig.4.43 Curva de densidad de estados de interfase en función de la energía de banda prohibida del silicio para una película depositada a 400 °C con la adición de 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH

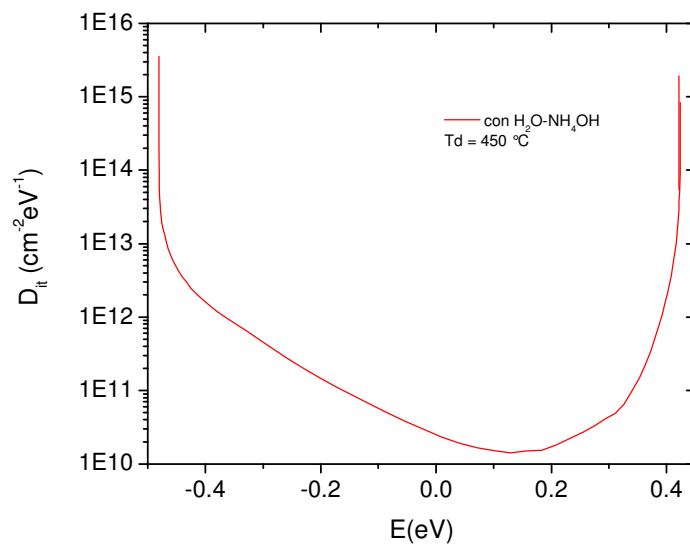


Fig.4.44 Curva de densidad de estados de interfase en función de la energía de banda prohibida del silicio para una película depositada a 450 °C con la adición de 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH

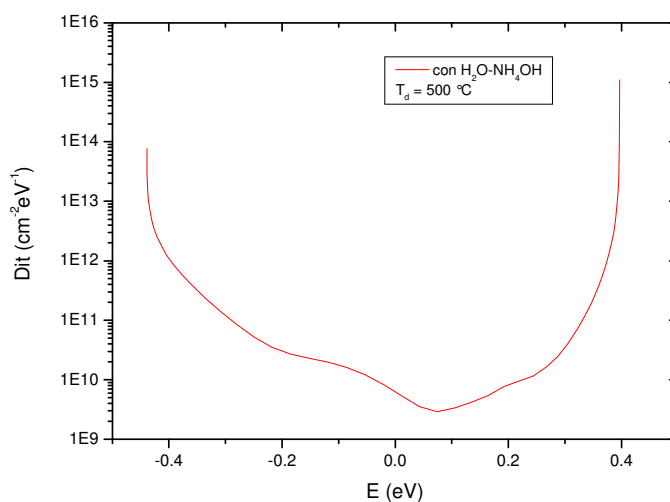


Fig.4.45 Curva de densidad de estados de interfase en función de la energía de banda prohibida del silicio para una película depositada a la temperatura de 500 °C con la adición de 1H<sub>2</sub>O-1NH<sub>4</sub>OH

**Tabla 4.8 Resumen de la caracterización eléctrica.**

T °C	K	D <sub>it</sub> ( x 10 <sup>10</sup> cm <sup>-2</sup> eV <sup>-1</sup> )	E <sub>max</sub> (MV/cm)
Muestras depositadas sin vapor de H <sub>2</sub> O			
400	10.87±0.31	No se encontró	< 0.20
450	11.24±0.42	No se encontró	
500	11.13±0.71	No se encontró	
550	10.76±0.71	No se encontró	
Muestras depositadas con vapor de H <sub>2</sub> O			
400	6.83±0.21	No se encontró	< 0.20
450	13.03± 0.5	No se encontró	
500	10.78±1.05	No se encontró	
550	8.38±0.0	No se encontró	
Muestras depositadas con vapor de H <sub>2</sub> O-NH <sub>4</sub> OH			
400	9.1±0.36	1.5	< 0.20
450	13.3±0.94	2.1	
500	9.5±0.0	1.0	
550	7.9±0.08	No se encontró	

A continuación se muestra la tabla 4.9, la cual compara las propiedades de las películas de  $Y_2O_3$  obtenidas en este trabajo, con la adición de  $1H_2O-1NH_4OH$ , con las sintetizadas por otros autores.

**Tabla 4.9 comparativa de propiedades del  $Y_2O_3$  con otros autores.**

	Este trabajo	Otros autores (Rocío Pirolítico)	Otros autores (Técnicas diversas)
Propiedades ópticas: Elipsometría Infrarrojo	$n = 1.867$ $R_d < 1 \text{ \AA/s}$ $\nu$ (Y-O): 557, 459 $\text{cm}^{-1}$ SiO <sub>2</sub> :	<sup>a</sup> $d = 0.8-4.0\mu$ <sup>b</sup> $d = 0.2\mu$ <sup>b</sup> $n = 1.91$	<sup>1</sup> $n = 1.7$ <sup>2</sup> $n = 1.7-1.9 / 0.4-0.8$ $\text{\AA/s}$ <sup>3</sup> $n = 1.85$ <sup>4</sup> $R_d = 0.5-.07 \text{ \AA/s}$
Propiedades estructurales: DRX MFA	Orientación preferencial (100) Rugosidad superficial: $\sim 68 \text{ \AA}$	<sup>a</sup> $Y_2O_3$ policristalino estructura hexagonal Orientación (101) tamaño de partícula esférica $< 100 \text{ nm}$  <sup>b</sup> orientación (101)	<sup>5</sup> Orientación (222) <sup>7</sup> Orientaciones (222), (400), (440) y (622)
Propiedades eléctricas: I-V C-V Constante dieléctrica ( $\kappa$ )	Resistencia dieléctrica: $< 0.2$ MV/cm Densidad de estados de interfase: $10^{10}-10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ $\kappa \sim 13$	<sup>a</sup> No presentan características eléctricas <sup>b</sup> Resistencia dieléctrica $< 1$ MV/cm  <sup>c</sup> $\kappa \sim 6-10$	<sup>1</sup> $\kappa \sim 13$ <sup>6</sup> $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ <sup>6</sup> $\kappa \sim 13$ <sup>3</sup> $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$

1. T.S. Kalkur (1989)/ Evaporación de haz de electrones

2. J.J. Araiza (2001) Sputtering.

3. M.Gurvitch (1987) Oxidación térmica.

4. V. Ioannou-Sougleridis, (2004) MBE.

5. R.J. Gaboriaud, (2004) Ablasion laser

6. V. Ioannou-Sougleridis, (2003)

7 C. Durand, (2004) EP- MOCVD c/ tratamiento térmico

a. S. . Wang, (2002)

b Y-M. Gao (1991)

c. H. Ono, (2001)

## 5. CONCLUSIONES.

1. Las condiciones experimentales empleadas para la deposición de películas delgadas de óxido de itrio por la técnica de rocío pirolítico influyen de manera notable en las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de las películas.
2. Las películas depositadas con la adición de  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$  resultaron con una alta densidad, mostrando índices cercanos a 1.87 y tasas de depósito de  $\sim 1 \text{ \AA}/\text{seg}$ . Las películas resultaron más limpias de residuos orgánicos asociados con carbono. Y sin la presencia de enlaces tipo  $-\text{OH}$ .
3. La estructura de las películas depositadas con  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$  resultan de tipo policristalino y preferentemente orientada en la dirección (400), con alto grado de texturización. Las películas presentan además rugosidades del orden de  $68 \text{ \AA}$  en promedio.
4. Una alta calidad en la interfase se obtiene en las películas que son depositadas con  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$ , probablemente debido a una excelente calidad en la película interfacial de  $\text{SiO}_2$ . Valores de densidad de estados de interfase del orden de  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  y una constante dieléctrica de hasta  $\sim 13$  con campos de rompimiento dieléctrico menores a  $0.2 \text{ MV/cm}$  son obtenidos.
5. Las películas que son depositadas con la adición de  $\text{H}_2\text{O}$  resultaron con una alta densidad, mostrando índices de refracción cercanos a 1.87 y tasas de depósito del orden  $1 \text{ \AA}/\text{seg}$ . Las películas resultan relativamente limpias de residuos asociados con carbono y con poca presencia de enlaces de tipo  $-\text{OH}$ .
6. La estructura de las películas depositadas con  $\text{H}_2\text{O}$  resultan de tipo policristalino con cierta orientación (400). Las películas resultaron con rugosidades del orden de  $100 \text{ \AA}$  en promedio.

7. Las películas depositadas con H<sub>2</sub>O resultaron con una constante dieléctrica de ~ 13 como máximo y campos de rompimiento cercanos a 0.2 MV/cm.
8. Las películas que son depositadas sin la adición de agua presentan bajos índices de refracción, ~1.7-1.8, además de presentar bandas tipo –OH y ser calidad presumiblemente porosa. Presentan tasa de depósito del orden de ~6 Å/seg. y con un alto contenido de residuos asociados con carbono.
9. La estructura de las películas depositadas sin agua resulta poco cristalina y con rugosidad del orden de 14-38 Å.
10. La calidad eléctrica de las películas sin agua es en general pobre, presentando una constante dieléctrica de aproximadamente 11 y campos de rompimiento cercanos a 0.2 MV/cm.
11. Con la ayuda de la termogravimetría, el infrarrojo y la espectrometría de masas se determina la manera en la cual ocurre la descomposición del Y (acac)<sub>3</sub> para la formación del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas técnicas sugieren que el complejo acetilacetonato de itrio [Y (acac)<sub>3</sub>] es descompuesto por pérdida de sus dos ligandos acetilacetona y que el itrio reacciona con el oxígeno del aire para formar el óxido metálico respectivo.



## 6 SUGERENCIAS

Se sugiere para investigaciones a futuro.

- En base a resultados experimentales tratar de explicar el efecto que esta teniendo el agregar  $\text{NH}_4\text{OH}$  durante el deposito y explicar la mejora en las propiedades eléctricas debido a un mejoramiento de la interfase.
- Realizar la síntesis del acetilacetonato de itrio en el laboratorio y utilizarlo como precursor para la obtención de las películas de óxido de itrio y comparar los resultados que se obtienen con el producto comercial que ya se mencionan en esta tesis.
- Preparar hidróxido de itrio a partir de una sal de itrio con una base y utilizarlo como precursor del óxido de itrio. Esto con el objeto de eliminar la contaminación de residuos de carbono que dejan los compuestos metalorgánicos.
- Preparar soluciones diferentes con hidróxido de itrio y/o acetilactetonato de itrio disueltos en diferentes disolventes como butanol, acetilacetona, agua entre otros.
- Preparar soluciones a muy baja concentración por ejemplo 0.001M, 0.01M, 0.02M con el propósito de sintetizar películas de menor espesor y contribuir de manera más cercana a la eventual aplicación en microelectrónica.
- En la solución de hidróxido de itrio utilizar como gas transportador nitrógeno en lugar de aire para ayudar a disminuir la formación de la película de  $\text{SiO}_2$  y estudiar el efecto de la ausencia de ésta.
- Investigar que reacción se lleva a cabo entre el acetilacetonato de itrio  $\text{Y}(\text{acac})_3$  y el hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) que afecta de manera favorable en la obtención de las películas de óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

## 7. REFERENCIAS BIBLIGRAFICAS.

1. A. Dimoulas, A. Travées, G. Vellianitis, N. Boukos, K. Argyropoulos, (2001) *J. Appl. Phys.* **90** 4224.
2. A.G. Nasibulin, Esko I. Kauppinen, David P. Brown, and Jorma K. Jokiniemi. (2001) *J.Phys.Chem. B* **105** No 45, 11071.
3. A.Politycki and K Hieber. (1982) Science and Technology of surface coatings (B.N. Chapman and J.C. Anderson, eds.).
4. Anthony R. West. (1984) Solid State Chemistry and its Applications John Wiley & Sons, Inc. para DRX, 115-124,para TGA 102-103.
5. A. Ortiz, S. Lopez, C. Falcony, M farias, L. Cota-Araiza and G. Soto. (1990) *Journal of Electronic Materials* **19** No 12 1412.
- 6 D.A. Buchanan, (1999) IBM, *J. Res. Develop.* **43** No.3 245
- 7 E. H. Nicollian, and J.R Brews (1982) MOS (Metal Oxide Semiconductor), Physics and Technology, John Wiley & Sons.
- 8 E.K. Evangelou, C. Wiemer, M. Fanciulli, M. Sethu and W. (2003) Cranton *Journal of Applied Physics* **94** No 1, 318-321.
- 9 E.P. Gusev, E. Cartier, D.A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, C. D'Emic, (2001) *Microelectronic Engineering* **59** 341-349.
- 10 Francisco Heriberto Salas Ramírez (1985) Tesis de Maestría Cinvestav-IPN.

- 11 Fukumoto, H.T Imura, and Y. Osaka, (1989) Heteroepitaxial Growth of  $Y_2O_3$  Films on Silicon. *Applied Physics Letters*. **55**(4).360-361.
- 12 F. Paumier, R.J. Gaboriaud. (2003) *Thin Solid Films* **441** 307.
- 13 F. Paumier, R.J. Gaboriaud, A.R. Kaul (2002) *Crystal Engineering*, **5** 169-175.
- 14 G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde, (1981) *Thin solid Films* **77**, 81-83.
- 15 G.D. Wilk, R.M.Wallace and J. M. Anthony, (2001) *J. Appl. Phys.*, **89** 5242-5243.
- 16 G.G. Fountain, R.A. Rudder, S.V. Hattangady and R.J. Markunas. (1988).*J.Appl.Phys.***63**4744 y <http://www-mtl.mit.edu/mtlhome/3Mfab/sop/rca.html>
- 17 H. Ono y T. Katsumata, (2001) *Applied Physics Letters* **78** 13, 1832, 1834.
- 18 International Technology Roadmap for Semiconductors, (2003) Semiconductor Industry Association; ver también [http:// public. itrs.net/](http://public.itrs.net/).
- 19 John.E.Crowell (2003) *J.Vac.Sci.Technol. A* 21(5), S90.
- 20 J Guzmán-Mendoza, M García Hipolito, M Aguilar Frutis, C. Falcony Guajardo, (2001) *J. Phys. Condens. Matter* **13** L955-L959.
- 21 J.I. Goldstein, E. Newbury, P. Echlin, D. Joy, C.Fiori. (1984) *Scanning Electron Microscopy and X Ray Microanalysis* 2a Ed. Plenum Press New York.
- 22 J. Kwo, M.Hong, A.R.Kortan., K.L.Queeney (2001) *Journal of Applied Physics* **89**, No 7 3920.

- 23 J.J. Araiza, M.A. Aguilar-Frutis, C. Falcony, (2001), *J. Vac. Sci. Technol. B* 19(6), 2206
- 24 K. G. Cho, D. Kumar, P. H. Holloway, and R. Singh, (1998) *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3058.
- 25 Kwo, M.Hong., A.R.Kortan., K.L.Queeney, Y.J. Chabal, R.L. Opila, Jr., D.A. Muller, S-N-G. Chu, B.J. Sapjeta, T.S. Lay, et al. (2001) *Journal of Applied Physics* **89** 3929.
- 26 K. Xiong, J.Robertson, and S.J. Clark,(2006) *Journal of Applied Physics* **99**, 044105.
- 27 L.G. Wade, (1993) *Organic Chemistry* Prentice–Hall Inc 527.
- 28 L. Machanda, and M. Gurvitch, (1988) *IEEE Electron Device Lett.* **9**, 180.
- 29 M. Aguilar-Frutis, M. García, C. Falcony, (1998) *Appl. Phys. Lett.* **72**, No. 14 1700.
- 30 M. Aguilar-Frutis, M. García, C. Falcony, G. Plesch and S Jimenez (2001) *Thin solid films* **389** 200.
- 31 Milton Ohring. (1992) *The materials science of thin films.* Academic Press 475-477.
- 32 Ma Guadalupe Osuna (2003) *Química General Alfaomega México*, DF 141.
- 33 M.E. Hunter, M.J. Reed and N.A. El-Masry. (2000) *Appl.Phys.Lett* 76 (14) 1937.
- 34 M.Gurvitch,L,Manchanda,and,J. M.Gibson (1987) *Appl.Phys.Lett* 51(12).
- 35 M. Langlet, J. C. Joubert, (1993) In *Chemistry of Advanced Materials*, Edited by C.N.R, Rao Blacwell Science, oxford, England, 55.

- 36 P.K.Hansma, V.B. Elings, O. Marti, C.E. Bracker. (1988). *Science* **24** Articles 209-216.
- 37 R.C. Ropp. (2004) *Luminescence and the solid state*, 2<sup>nd</sup> edition Elsevier USA.
- 38 R.C Mehrotra, R. Bohra and D.P. Gaur. (1978) *Metal  $\beta$  Diketonates and Allied Derivates*. Academic Press Inc. London 58.
- 39 R. Ivanic, V. Rehacek, I. Novotny, V. Breternitz, L. Spiess, Ch. Knedlik, V. Tvarozek, (2001) *Vacuum* **6** 229-230.
- 40 R. J. Gaboriaud, (1981) *Phil. Mag. A* **44** (3), 561.
- 41 R.J. Gaboriaud, F. Paumier, F. Paillaoux, P. Guerin. (2004) *Materials Science and Engineering B* 109 34-38.
- 42 R.M. Silverstein, G. Clayton Bassler, Terence C. Morrill. (1991) *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, Inc. 91-92.
- 43 Shoeing –You Wang, Zu-Hong Lu, (2002) *Materials Chemistry and Physics* **78** 542-545.
- 44 Sci. Am (1997) *The solid State Century: The past, present and future of the transistor*, No. 1, Special Edition.
- 45 S. Takami, Y. Egashira, I. Honma, and H. Komiyama (1995), *Appl.Phys.Lett* **66** 1527.
- 46 Theodore L. Brown, H Eugene Lemay, Jr, Bruce E. Bursten y Julia R. Burdge, (2004) *Química, La Ciencia Central*, Pearson Education, México.
- 47 T. Nishide, and M. Shibata, (2001) *J. Sol-Gel, Sci. Technol.* **21**, 189.

- 48 Takayuki Hirai, Yusuke Kawamura and Isao Komasaawa. (2004) *Journal of Colloid and Interface Science* **275** 508.
- 49 T.S. Kalkur, R.Y. Kwor and C.A. Paz de Araújo (1989) *Thin solid films* **170** 185.
- 50 V. Ioannou-Sougleridis, G. Vellianitis, and A. Dimoulas (2003) *J. Appl. Phys.* Vol. 93, No. 7 3982.
- 51 V. Swamy, N. A. Dubrovinskaya, and L. S. Dubrovinsky, (1999) *J. Mater. Res.* **14** (2), 456.
- 52 W.M. Cranton, D.M. Spink, R.Stevens and C.B. Thomas. (1993) *Thin solid films* **226** 156.
- 53 Y. Guyot, R. Moncorge, L. D. Merkle, A. Pinto, B. McIntosh, and H. Verdum, (1996) *Opt. Mater.* **5**, 127.

## 8. ANEXOS.

## 8.1 Apéndice I Tarjeta JCPDS

43-1036		JCPDS-ICDD Copyright (c) 1993 PDF-2 Sets 1-43 database		Rad.= 1.54056 Quality: C	
		2-theta	Int.	h k l	
Y 0					
2 3					
Yttrium Oxide		16.707	<1	2	0 0
		20.499	6	2	1 1
		29.150	100	2	2 2
		31.543	<1	1	2 3
		33.783	25	4	0 0
Rad: CuK $\alpha$ Lambda: 1.54056 Filter: Mono. d-sp: Calculated					
Cutoff: 15.0 Int: Calculated I/ICor: 8.60					
Ref: Grier, D., McCarthy, G. North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)		35.906	2	4	1 1
		37.916	1	4	2 0
		39.837	3	3	3 2
		41.683	<1	4	2 2
		43.472	4	1	3 4
Sys: Cubic S.G.: Ia3 (206)					
a: 10.604 b: c: A: C:		46.890	1	5	2 1
A: B: C: Z: 16 mp:		48.526	39	4	4 0
Ref: Ibid.		50.119	1	4	3 3
Dx: 5.032 Dm: SS/FOM: F30=561(.002,31)		51.679	<1	6	0 0
		53.203	2	6	1 1
ea: nwB: ey: Sign: 2V:					
Ref:		54.701	1	0	2 6
		56.169	2	1	4 5
		57.612	13	6	2 2
		59.032	3	1	3 6
		60.431	4	4	4 4
Peak height intensities. Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from 25-1200. Atomic positions from O'Connor, H., Valentine, T., Acta Crystallogr., 25 2140-2144 (1969): Y(1) in 8b, Y(2) in 24d with x=0.0327, 0 in 48e with x=0.3907, y=0.152, z=0.3804. Isotropic thermal parameters approximated from values reported for Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> by A. Saiki, et al., J. Ceram. Assoc. Jpn., 93 649-654 (1985): Y(1), B=0.25; Y(2), B=.21; O, B=0.50. Intensity threshold for <math>I=0.1\%</math>. PSC: cf80. Mwt: 225.81. Volume[CD]: 1192.36.		61.815	1	5	4 3
		63.178	1	0	4 6
		64.526	1	7	2 1
		65.858	1	6	4 2
		69.776	1	6	5 1

## PRODUCTOS DE ESTE TRABAJO:

### a). Artículos Publicados:

- **“Low interface states and high dielectric constant  $Y_2O_3$  films on Si substrates”**. G Alarcón-Flores, M. Aguilar-Frutis, C. Falcony, M. Garcia- Hipolito, J.J. Araiza-Ibarra, and H.J. Herrera-Suárez. *J. Vac. Sci. Technol. B* 24(4), 1873-1877 (2006).

### b). Asistencia a congresos con memorias en extenso:

- **“Efectos de la adición de  $H_2O$  e  $NH_4OH$  en las propiedades ópticas y estructurales de las películas delgadas de  $Y_2O_3$  depositadas por rocío pirolítico”**. G Alarcón-Flores, R. Carvajal-Valdez, M. Aguilar-Frutis, C. Falcony, M. Garcia- Hipolito, J.Guzman-Mendoza, J.J. Araiza-Ibarra, *Memorias* XVIII Congreso Nacional sobre Dosimetría de Estado Sólido. Lugar Sede: Zacatecas, México, 7 al 9 Septiembre 2005
- **“Efectos de la adición de  $H_2O$  e  $NH_4OH$  en las propiedades eléctricas de las películas delgadas de  $Y_2O_3$  depositadas por rocío pirolítico”**. H. J. Herrera Suárez, G Alarcón-Flores, M. Aguilar-Frutis, C. Falcony, M. Garcia- Hipolito, J.Guzman-Mendoza, J.J. Araiza-Ibarra, *Memorias* XVIII Congreso Nacional sobre Dosimetría de Estado Sólido. Lugar Sede: Zacatecas, México, 7 al 9 Septiembre 2005

### 8.2.2. Participación en Congresos.

- 1ER. CONGRESO NACIONAL DE INVESTIGACIÓN ESTUDIANTIL Presentación del trabajo titulado: **“Obtención de películas delgadas de óxido de itrio por la técnica de rocío pirolítico y su caracterización óptica, estructural y eléctrica”**. Lugar Sede: Instituto Politécnico Nacional, Centro Cultural Jaime Torres Bodet, Zacatenco del 12 al 14 Septiembre 2005
- XXV CONGRESO NACIONAL SOCIEDAD MÉXICANA DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE SUPERFICIES Y MATERIALES. Presentación del trabajo titulado: **“Propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de películas delgadas de óxido de itrio obtenidas por rocío pirolítico”**. Zacatecas, México, del 26 al 30 Septiembre 2005
- Conferencia **“Obtención de películas delgadas de  $Y_2O_3$  a partir del precursor  $Y(acac)_3$  y su estudio químico”**, llevado a acabo en la **Semana de la Física en el Centro de Estudios Científicos y Tecnológicos No 6 del Instituto Politécnico Nacional**, México del 6-10 Nov. 2006.



## Low interface states and high dielectric constant $Y_2O_3$ films on Si substrates

G. Alarcón-Flores and M. Aguilar-Frutos

CICATA-IPN, Legaria 694 Colonia Irrigación, C.P. 11500, Mexico, Distrito Federal, Mexico

C. Falcony<sup>\*)</sup>

Departamento de Física, CINVESTAV, Apdo. Postal 14 470, Delegación Gustavo A. Madero, C.P. 07000, Mexico, Distrito Federal, Mexico

M. García-Hipólito

IM-UNAM, Apdo. Postal 70-366, Delegación Coyoacán, C.P. 04150, Mexico, Distrito Federal, Mexico

J. J. Araiza-Ibarra

Unidad Académica de Física, UAZ, Zacatecas 98060, Mexico

H. J. Herrera-Suárez

CICATA-IPN, Legaria 694 Colonia Irrigación, C.P. 11500, Mexico, Distrito Federal, Mexico

(Received 14 October 2005; accepted 23 May 2006; published 6 July 2006)

$Y_2O_3$  films were deposited on *c*-Si substrates at temperatures in the 400–550 °C range, with no further thermal treatment given to these samples, using the spray pyrolysis technique. The spraying solution was yttrium acetylacetonate dissolved *N,N*-dimethylformamide. In addition, a solution of  $H_2O-NH_4OH$  was sprayed in parallel during the deposition process to improve the optical, structural, and electrical properties of the deposited films. The growth of a  $SiO_2$  layer between the yttrium oxide and the Si substrate during this deposition process resulted in interface state density values as low as  $10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . An effective refractive index value of 1.86, and deposition rates close to 1 Å/s were obtained. The  $Y_2O_3$  films were polycrystalline with a crystalline cubic phase highly textured with the (400) direction normal to the Si surface. An effective dielectric constant up to 13, as well as a dielectric strength of the order of 0.2 MV/cm was obtained for  $\sim 1000$  Å thick as-deposited films incorporated in a metal oxide semiconductor structure. © 2006 American Vacuum Society. [DOI: 10.1116/1.2214710]

### I. INTRODUCTION

High  $\kappa$  dielectric thin films are being studied for a variety of applications. Several materials have been studied for this purpose. In particular, metal oxides such as  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Al_2O_3$ , as well as rare-earth oxides such as  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ , and  $Gd_2O_3$  have been proposed to replace  $SiO_2$  because their high dielectric constant ( $10 < \kappa < 30$ ), thermal stability, a relatively high conduction band offset, and a high dielectric breakdown.<sup>1</sup> Yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) has a dielectric constant between 14 and 18,<sup>2</sup> a high crystalline stability<sup>3</sup> and mechanical strength,<sup>4</sup> and a high refractive index ( $n = 2$ ).<sup>5</sup> Epitaxial growth of rare-earth oxides has been reported to be achieved using molecular beam epitaxy (MBE).<sup>6</sup> Several other deposition methods have been used to obtain  $Y_2O_3$  thin films, such as pulsed laser deposition,<sup>7</sup> rf-magnetron sputtering,<sup>8</sup> spray pyrolysis,<sup>9</sup> and sol gel.<sup>10</sup> In the present work we report the deposition and characterization of  $Y_2O_3$  thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis. These films were deposited from a spraying solution of yttrium acetylacetonate [ $Y(acac)_3$ ] in *N,N*-dimethylformamide (*N,N*-DMF). The mist of a second spraying solution, consisting of a mixture of  $H_2O-NH_4OH$ , supplied simultaneously, and in parallel to the yttrium spraying solution, improved dramatically

the optical, structural, and dielectric properties of the  $Y_2O_3$  films. Specifically, the formation of a high quality interfacial layer of  $SiO_2$  improved the interface characteristics with the silicon substrate.

### II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The ultrasonic spray pyrolysis technique was used to deposit the  $Y_2O_3$  films on *c*-Si wafers with (100) orientation and low resistivity or (111) and high resistivity, for electrical and optical measurements, respectively. The silicon wafers were previously cleaned with a well established procedure.<sup>11</sup> Spray pyrolysis is considered a simple and low cost deposition method for film deposition. This technique has been used to obtain high quality metallic oxides.<sup>12–15</sup> It consists of an ultrasonic generator used for mist production from a spraying solution containing the proper reactive materials. The mist is transported through a glass tube to the substrate surface which is being heated to achieve a pyrolytic chemical reaction. This deposition process is performed in an atmospheric pressure air ambient. In this work, a 0.03 M yttrium spraying solution was prepared by dissolving  $Y(acac)_3$  in *N,N*-DMF, from Alfa AESAR and J.T. Baker, respectively. In addition, the mist of a second spraying solution, consisting of a mixture of  $H_2O-NH_4OH$  (J.T. Baker), was also carried, during the deposition process, to the surface of the silicon wafers, used as substrates. The mists of both spraying

\*Electronic mail: cfalcony@fis.cinvestav.mx

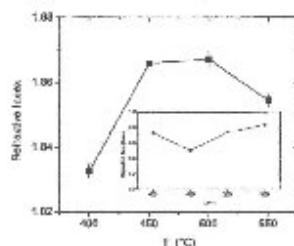


FIG. 1. Refractive index as a function of the substrate temperature for the films of  $Y_2O_3$ . The inset shows the deposition rate of the films as a function of the substrate temperature.

solutions were obtained by means of two commercial ultrasonic humidifiers (operated both at 0.8 MHz). High purity air was used as carrier gas at flow rates of 10 and 3 lpm, for the yttrium and the  $H_2O-NH_4OH$  spraying solutions, respectively. A molten tin bath, whose temperature was electronically controlled, was used as substrate heating system. The films were deposited at substrate temperatures of 400, 450, 500, and 550 °C.

The as deposited films were characterized in a Gaertner LSE Stokes Ellipsometer (632.8 nm), a Nicolet infrared spectrometer, a digital instruments atomic force microscope, and a Siemens D-5000 x-ray diffraction system, using a  $Cu K\alpha$  radiation (0.15406 nm). A selected group of  $Y_2O_3$  films were integrated in metal-oxide semiconductor (MOS) structures defined by thermally evaporated aluminum dots (0.011 or 0.0035  $cm^2$ ) on top of the films. The capacitance and current versus voltage characterizations were performed with a commercial equipment supplied by Keithley using the Model 82-DOS Simultaneous CV program.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the refractive index of the  $Y_2O_3$  films as a function of the substrate temperature. The highest refractive index value observed was 1.87. These refractive index values compare well with those reported for high quality good density  $Y_2O_3$ .<sup>5</sup> Also the at. % ratio of Y to O, as measured by energy dispersion spectroscopy (EDS), was found to be 2:3 within the accuracy of the EDS technique. The inset in this figure shows the behavior of the deposition rate. The film thicknesses were about 1000 Å in this case, and the average deposition rate was in the 0.5–0.9 Å/s range, having no clear dependence with the substrate temperature. Our deposition rates compare favorably with those reported for epitaxial  $Y_2O_3$  layers grown at 450 °C by e-beam evaporation under ultrahigh vacuum conditions (0.5–0.7 Å/s).<sup>16</sup>

Figure 2 shows the IR spectra of the  $Y_2O_3$  films deposited at the different temperatures. The spectra show the characteristic  $Y_2O_3$  bands at 557 and 459  $cm^{-1}$ .<sup>17</sup> The sharpness and intensity of these bands is larger when the films are deposited at higher temperatures (500 or 550 °C). Also, a  $SiO_2$  related peak at approximately 1145  $cm^{-1}$  is observed at

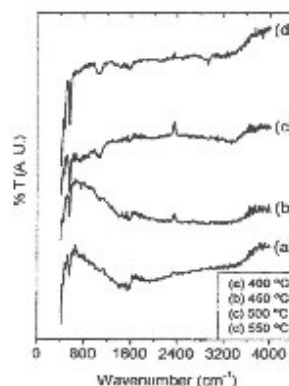


FIG. 2. IR spectra of the  $Y_2O_3$  films deposited at different substrate temperatures.

these temperatures, indicating that a thin  $SiO_2$  oxide layer at the Si substrate interface has been formed. This is due to the fact that the spray pyrolysis deposition technique is performed in an open atmospheric pressure air ambient. This observation is consistent with previously reported work using transmission electron microscope (TEM) where, under similar deposition conditions, a thickness of an  $SiO_2$  layer up to 50 Å (Ref. 13) is formed at the silicon interface. In general, it is difficult to obtain films deposited on silicon without the appearance of  $SiO_2$ , even in systems which use high vacuum conditions,<sup>15</sup> although the electrical quality of these films is in general poor when the oxide is formed at low temperatures. A slight decrease of the  $SiO_2$  related peak is observed as the substrate temperature during deposition is reduced. Carbon related peaks were also found at 1500 and 1410  $cm^{-1}$ .<sup>17</sup> The carbon content in the films might be due to an incomplete decomposition of the  $Y(acac)$  reactant and/or the  $N,N$ -DMF solvent. These carbon related peaks decrease for films deposited at high temperatures (500–550 °C). In addition, a reduced but noticeable content of -OH groups or absorbed water related bands at 3460 and 1650  $cm^{-1}$  were observed. These results suggest a high structural quality of the films that seems to be promoted by the addition of the  $H_2O-NH_4OH$  mist.  $Y_2O_3$  films deposited without it have, in general, poor structural quality.

X-ray diffraction patterns of the films show their polycrystalline nature (Fig. 3). A cubic phase (400) preferred orientation is observed as the substrate temperature of the films is increased (according to the JCPDS 43-1036 diffraction card). Also the (622) diffraction peak was observed, but with lower intensity, at high temperatures (500 and 550 °C). At 400 °C, the (222) peak is the strongest. Previous work, established that heteroepitaxial growth at 450 °C results in a (110) preferential orientation.<sup>18</sup> Also,  $Y_2O_3$  films deposited by e-beam evaporation at substrate temperatures of 270 °C show a (222) preferential orientation.<sup>18</sup>

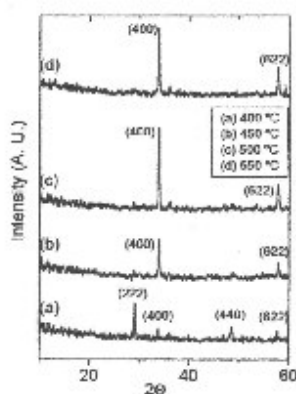


FIG. 3. X-ray diffraction patterns of the films deposited at different substrate temperatures.

Figure 4 shows the typical morphology of the films as observed by atomic force microscope (AFM) on a film deposited at 500 °C, where a high degree of texturing can be appreciated. This type of morphology was observed only when the films were deposited with the addition of the  $H_2O-NH_4OH$  mist. Similar degree of texturing has been reported for  $Y_2O_3$  films deposited by e-beam evaporation.<sup>18</sup> The average root mean square surface roughness was in the range of 40–60 Å. A low surface roughness is in general an stringent requirement for applications required in the micro-electronic industry.

Figure 5 shows a high and low frequency capacitances versus voltage curve obtained on a capacitor prepared with a film that was deposited at 500 °C with an effective thickness of 879 Å as measured by single wavelength ellipsometry. From the capacitance value at the accumulation region, the effective dielectric constant ( $\epsilon$ ) of the  $Y_2O_3$  films can be

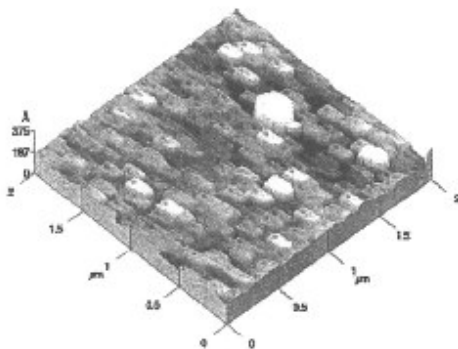


FIG. 4. Typical AFM image obtained on a film that was deposited at 500 °C.

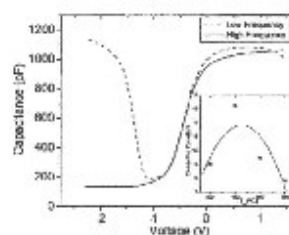


FIG. 5. High and low frequency capacitances vs voltage for a film deposited at 500 °C. The inset shows the dielectric constant as a function of the substrate temperature found in the films.

obtained, according to the following equation  $C = \epsilon \epsilon_0 A/d$ . The inset in Fig. 5 shows that the dielectric constant reaches a maximum value of 13.3, when films are deposited at 450 °C. Films deposited at 400, 500, and 550 °C show in average a lower dielectric constant (~8.8). This behavior seems to be a result of competing effects produced with increasing deposition temperatures, in one hand a better overall quality  $Y_2O_3$  film and on the other hand, the formation of a thicker interfacial  $SiO_2$  layer.

In order to estimate the role of the interfacial oxide layer, a set of MOS devices were fabricated with yttrium oxide layers deposited at 450 °C having an effective thicknesses ( $d_{eff}$ ) of ~202 and 417 Å. The effective dielectric constant decreased down to 6.9 for the thinnest layer. Assuming that the deposited layer is integrated by a constant thickness oxide layer of  $SiO_2$  forming a series capacitance with the yttrium oxide layer on top, a linear fit to the  $\epsilon_{eff} A/C_{ox}$  versus effective thickness ( $d_{eff} = d_{SiO_2} + d_{Y_2O_3}$ ), yielded an  $SiO_2$  thickness of ~80 Å (considering  $\epsilon_{SiO_2} = 3.9$ ), and a dielectric constant for the yttrium oxide layer of ~11.4. This oxide thickness was similar to the one estimated by ellipsometry (~67 Å) using 1.46 value for the refractive index of the  $SiO_2$  layer in the analysis for double transparent layers on a silicon substrate.

Figure 6 plots the interface trap density ( $D_{it}$ ) as a function of the silicon energy band gap obtained from the  $C-V$  data shown in Fig. 5. The  $D_{it}$  near midgap is in the low  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  range, comparable to those values reported for good quality thermal  $SiO_2$  on Si (Ref. 19) grown at higher temperatures. The inset in Fig. 6 shows the behavior of the interface state density at midgap for the films as a function of the substrate temperature during deposition. The interface trap density for films deposited at 550 °C is not included because it was not possible to measure it. Low interface state density is an indication of a high quality interface.

Table I reports the electrical parameters calculated for the MOS diodes.  $C-V$  curves are slightly shifted to the left, indicating a positive charge in the films. The maximum flat-band voltage shift  $V_{fb}$  (-1.02 V), occurs for the films deposited at 450 °C. The minimum effective oxide charge concentration  $N_{eff}$  is in the high  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  range. This value

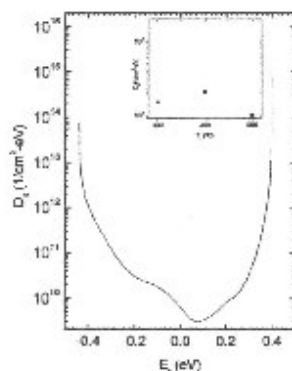


Fig. 6. Interface trap density as a function of the energy silicon bandgap for the film deposited at 500 °C. The inset shows the interface trap density for the films deposited as a function of the substrate temperature.

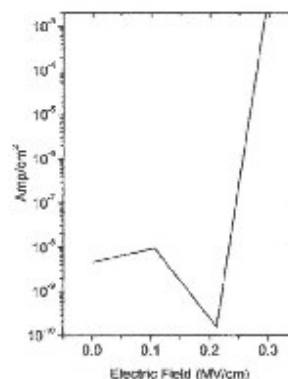


Fig. 7. Current density vs electric field for a film that was deposited at a substrate temperature of 450 °C.

is present in films deposited at 500 °C. The lowest interface trap density near midgap also appears in films deposited at 500 °C. An interface trap density of  $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  is found for these films.

Finally, a typical current density versus electric field characteristic is shown in Fig. 7, for the MOS structure incorporating a film deposited at 500 °C. In general, a poor  $J$ - $E$  response is obtained in the films with a dielectric strength ( $E_{max}$ ), lower than 0.2 MV/cm. It has been suggested that  $E_{max}$  is strongly related to the structure of the films, amorphous films are better candidates than polycrystalline materials to have a high dielectric strength. In the present case, the polycrystalline nature of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films as well as the observed surface roughness might be responsible for the relatively poor dielectric strength observed, even though the thin silicon oxide layer formed at the interface, is most likely, amorphous.

The results above described suggest that the  $\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$  mist plays an important role in achieving the growth of a high quality silicon oxide at the Si substrate interface, reducing density of interface states and the carbon related contamination. It also seems to induce a film deposition with a preferred (400) crystalline orientation of the cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phase for temperatures above 450 °C. However, the exact nature of the  $\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$  role still has to be determined. Previous work has shown that  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  anneal-

ing of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films reduce their leakage current density.<sup>1</sup> On the other hand, it has been found that the use of ammonia converts a hydrogen-terminated silicon surface to a surface covered with a monolayer of nitrogen. Nitridation of silicon surfaces has been shown to be effective as a dry chemical process for preparing uniform Si surfaces terminated with specific atoms or molecules other than hydrogen.<sup>21</sup> It is possible then, that the  $\text{NH}_4\text{OH}$  decomposes in  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  during the deposition process and favors a nitrogen terminated Si surface which in turn leads to a high quality silicon oxide layer at the interface with a low interface trap density.

#### IV. CONCLUSIONS

$\text{Y}_2\text{O}_3$  films were deposited on *c*-Si, using the ultrasonic spray deposition technique. The addition of  $\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$  mist during the deposition process improved, in general, the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  films quality and the electrical characteristics of a thin ( $\sim 80 \text{ \AA}$ ) interfacial  $\text{SiO}_2$  layer that grows between the yttrium oxide and the silicon substrate during the deposition process. Dense and clean films were deposited with a high degree of texturing of the cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phase on the (400) preferred orientation normal to the substrate. The MOS structures fabricated with these films as dielectric layer, have an effective dielectric constant up to 13, and with an interface trap density in the low  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  range.

TABLE I. Electrical parameters of the MOS diodes.

$T_s$ (°C)	$\kappa$	$D_{it}$ ( $\times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ )	$V_{th}$ (V)	$N_{eff}$ ( $\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )	$E_{max}$ (MV cm <sup>-1</sup> )
400	9.3	1.5	-0.75	2.9	<0.2
450	13.3	2.1	-1.02	6.7	<0.2
500	9.5	1.0	-0.48	0.68	<0.2
550	7.9				<0.2

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to CONACyT-Mexico and to CGPI-IPN for the financial support through the scientific research projects (Grant Nos. 2005815, 20040278, and 20031364). The technical assistance of J. García-Coronel, M. Guerrero, R.J. Fregoso, A.B. Soto, and J. Lopez is also acknowledged.

- <sup>1</sup>G. D. Witk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).  
<sup>2</sup>L. Machado and M. Corvish, *IEEE Electron Device Lett.* **9**, 180 (1988).  
<sup>3</sup>V. Swamy, N. A. Dubrovinsky, and L. S. Dubrovinsky, *J. Mater. Res.* **14**, 456 (1999).  
<sup>4</sup>R. J. Gaboriad, *Philos. Mag. A* **44**, 561 (1981).  
<sup>5</sup>Y. Cuynt, R. Moutorge, L. D. Merle, A. Fize, B. McInosh, and H. Verhulst, *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)* **5**, 127 (1996).  
<sup>6</sup>A. Dimoulas, A. Trufo, G. Vellianitis, N. Benkos, and K. Argyropoulos, *J. Appl. Phys.* **90**, 4224 (2001).  
<sup>7</sup>K. G. Cho, D. Kumar, P. H. Holloway, and R. Singh, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3058 (1998).

- <sup>8</sup>J. Araiza, M. A. Aguilar-Ferris, and C. Falcony, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 2206 (2001).  
<sup>9</sup>S. Y. Wang and Z. H. Lu, *Mater. Chem. Phys.* **78**, 567 (2002).  
<sup>10</sup>T. Nishide and M. Shibata, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **21**, 189 (2001).  
<sup>11</sup>E. A. Iruzo, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 1613 (1974).  
<sup>12</sup>M. Aguilar-Ferris, M. Garcia, and C. Falcony, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1700 (1998).  
<sup>13</sup>M. Aguilar-Ferris, G. Reyna-García, M. García-Hipólito, I. Guzmán-Mendoza, and C. Falcony, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 1319 (2004).  
<sup>14</sup>G. Blauzot, M. Court, Y. Lagarde, *Thin Solid Films* **77**, 81 (1981).  
<sup>15</sup>M. Langlet, J. C. Joubert, in *Chemistry of Advanced Materials*, edited by C. N. R. Rao (Blackwell Science, Oxford, England, 1995), p. 55.  
<sup>16</sup>V. Ioannou-Souglaris, V. Constantoulis, M. Alex, R. Scholz, G. Vellianitis, and A. Dimoulas, *Thin Solid Films* **468**, 303 (2004).  
<sup>17</sup>H. Gao, W. Zhang, L. Lou, A. Brice, and J. Magnier, *Thin Solid Films* **458**, 274 (2004).  
<sup>18</sup>V. Ioannou-Souglaris, G. Vellianitis, and A. Dimoulas, *J. Appl. Phys.* **93**, 1982 (2003).  
<sup>19</sup>F. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS Physics and Technology* (Wiley, New York, 1982), pp. 1-1.  
<sup>20</sup>S. Takami, Y. Egashira, I. Hamma, and H. Komiyama, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1527 (1995).

