

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

---

---

---

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA



ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS  
DELGADAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO: PROPIEDADES  
ÓPTICAS, ESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

P R E S E N T A

ING. SALVADOR CARMONA TÉLLEZ

DIRECTORES DE TESIS

DR. MIGUEL ÁNGEL AGUILAR FRUTIS  
DR. JOSÉ GUZMÁN MENDOZA



MÉXICO D. F. MARZO DE 2008



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 22 del mes de febrero del 2008 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 titulada:

Elaboración y caracterización de películas delgadas de óxido de aluminio: Propiedades ópticas, estructurales y eléctricas

Presentada por el alumno:

Carmona  
Apellido paterno

Téllez  
Apellido materno

Salvador  
Nombre(s)

Con registro: 

B	0	5	1	5	4	2
---	---	---	---	---	---	---

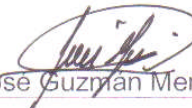
aspirante de:

Maestro en Tecnología 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 COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

  
Dr. José Guzmán Mendoza

Director de tesis

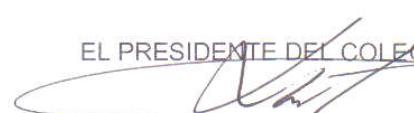
  
Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

  
Dr. Martín Zapata Torres

  
Dr. Álvaro Zapata Navarro

  
Dr. Manuel García Hipólito

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

  
Dr. José Antonio Díaz Góngora

  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
DEL IPN

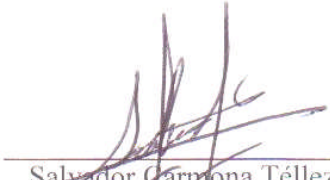


**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México el día 8 del mes Abril del año 2008, el (la) que suscribe Salvador Carmona Téllez, alumno (a) del Programa de Posgrado en Tecnología Avanzada con número de registro B051542, adscrito a Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada – IPN Unidad Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis y Dr. José Guzmán Mendoza, y cede los derechos del trabajo intitulado Elaboración y Caracterización de películas delgadas de óxido de aluminio: Propiedades ópticas, estructurales y eléctricas, 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 arribalarevolucion@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
\_\_\_\_\_  
Salvador Carmona Téllez  
Nombre y firma

## **Dedicatoria:**

### **A mi querida esposa Rosa Adriana.**

Por el profundo amor que nos profesamos, y por tu inmenso apoyo del que soy objeto día a día, gracias amor.

### **A mis padres:**

Salvador y Florencia.

Por darme el regalo de la vida, sus enseñanzas, su confianza y sobre todo por sus invaluable ejemplos que me han llevado a ser la persona que soy hoy.

### **A mis hermanas:**

Guadalupe y Marissa

Por todo el cariño, la confianza y la complicidad, que durante toda la vida se ha reflejado en la más profunda amistad.

### **A mi familia:**

Por brindarme su credibilidad.

### **A mis suegros:**

Noe Santiago y Rosa

Por brindarme su confianza.

Agradecimientos:

Mi más profundo agradecimiento al Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis y al Dr. José Guzmán Mendoza del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN por la dirección de esta investigación, su paciencia, sus consejos y por todo lo aprendido.

Al Dr. Ciro Falcony Guajardo del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, por sus valiosas observaciones y sugerencias; además por el apoyo con todos los equipos de caracterización óptica, estructural y eléctrica; necesarios para hacer de este proyecto una realidad.

Al Dr. Manuel García Hipólito del Instituto de Investigaciones en materiales, UNAM por sus valiosas sugerencias, comentarios y aportaciones que contribuyeron al mejoramiento del presente trabajo, y por su amistad.

A los Doctores Martín Zapata Torres y Álvaro Zapata Navarro, del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN, por sus observaciones, comentarios y sugerencias en la revisión de este trabajo.

Al Sr. Juan García Coronel del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN por su apoyo técnico en la caracterización de muestras.

Al M en C Rogelio Fragoso del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN por su apoyo en la realización de las mediciones de microscopía de fuerza atómica.

Al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN que me ha brindado la oportunidad de continuar con estos estudios de posgrado, y en especial a Leticia Cardona, Laura Vega, Horacio Ortiz y Andres Bautista por su gran atención durante los tramites administrativos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por los apoyos recibidos durante la realización de mis estudios de posgrado.

A la SIP – IPN por su valioso apoyo por medio de los proyectos de investigación Nos. 20060899 y 20071246, de los cuales su responsable es el Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis.

Al M en C Gilberto Alarcón Flores por sus comentarios y consejos además de su valiosa amistad.

Al M en C Roberto Vazquez Arrequín por sus valiosas aportaciones a este trabajo, su compañerismo y su amistad.

A la M en C Cecilia del Valle Chacón Roa por sus valiosos consejos pero sobre todo por su inmensa amistad.

A todos mis compañeros del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN que directa o indirectamente participaron en el presente trabajo de investigación.

## ÍNDICE

Índice de figuras.....	iv
Índice de tablas.....	ix
Resumen.....	x
Summary.....	xi
Capítulo 1	
Introducción.....	2
Antecedentes.....	5
Usos y aplicaciones del óxido de aluminio.....	7
Objetivos.....	14
Justificación.....	15
Capítulo 2	
El Sistema de Rocío Piroclítico Ultrasónico.....	17
Características generales del óxido de aluminio .....	22
Técnicas de Caracterización Óptica y Estructural.....	23
Elipsometría.....	24
Espectroscopia Infrarroja.....	25
Microscopia de Fuerza Atómica.....	27
Microscopia Electrónica de Barrido.....	28
Espectroscopia fotoeléctrica de rayos X.....	30
Técnicas de Caracterización Eléctrica.....	32
Corriente vs. Voltaje.....	33
Capacitancia vs. Voltaje.....	34

### Capítulo 3

Descripción del sistema utilizado para el depósito de películas delgadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.....	41
Variables y Metodología.....	43
Limpieza de Substratos.....	46
Depósito de películas delgadas de óxido de aluminio.....	47
Preparación de estructuras MOS.....	48
Equipo empleado para la caracterización óptica estructural y eléctrica de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas.....	48

### Capítulo 4

Caracterización Óptica de Películas de Óxido de Aluminio.....	53
Elipsometría de una longitud de onda.....	53
Caracterización por espectroscopia infrarroja.....	56
Caracterización Estructural de Películas de Óxido de Aluminio.....	58
Microscopia de Fuerza Atómica.....	58
Microscopia electrónica de barrido.....	61
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	63
Caracterización Eléctrica de Películas de Óxido de Aluminio.....	66
Medidas de Corriente vs. Voltaje.....	66
Medidas de Capacitancia vs. Voltaje.....	70



## Capítulo 5

Conclusiones.....	79
-------------------	----

## Capítulo 6

Trabajo a futuro.....	82
-----------------------	----

Bibliografía.....	83
-------------------	----

Artículo publicado.....	88
-------------------------	----

## ÍNDICE DE FIGURAS

### Capítulo 1

- Fig. 1.1** Proyección realizada en 1997 por la National Technology Roadmap for Semiconductors (NTRS) para los espesores físicos requeridos y compuertas dieléctricas..... 3
- Fig. 1.2** Densidad de corriente de fuga con una rampa de voltaje de 1 volt/seg medida por Brar y por Buchanan y Lo..... 3

### Capítulo 2

- Fig. 2.1** Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico..... 17
- Fig. 2.2** Descomposición de la solución precursora en función de la temperatura..... 20
- Fig. 2.3** Diagrama general del Microscopio de Fuerza Atómica..... 28
- Fig. 2.4** Representación general del Microscopio Electrónico de Barrido..... 29
- Fig. 2.5** Representación esquemática del equipo de Espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS)..... 32
- Fig. 2.6** Estructura MOS (Metal – Óxido – Semiconductor)..... 35
- Fig. 2.7** Diagrama de bandas para un MOS ideal tipo-p bajo diferentes voltajes..... 36

**Fig. 2.8** Curva característica obtenida en el equipo de capacitancia vs. Voltaje. Curva en alta frecuencia (línea continua) curva en baja frecuencia (línea de trazos)..... 37

**Fig. 2.9** Curva característica obtenida en el equipo referente a la densidad de estados de interfaz para el silicio..... 39

### Capítulo 3

**Fig. 3.1** Sistema de rocío pirolítico ultrasónico..... 41

**Fig. 3.2** Representación esquemática de soluto (a) acetilacetato de aluminio. Y solvente (b) Dimetilformamida..... 44

### Capítulo 4

**Fig. 4.1** Índice de refracción y tasas de depósito de películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en función de la temperatura de depósito..... 54

**Fig. 4.2** Espectro infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas con un pulso en un rango de temperaturas de 400 a 550  $^{\circ}\text{C}$ ..... 56

**Fig. 4.3** Espectro infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas con dos pulsos en un rango de temperaturas de 400 a 550  $^{\circ}\text{C}$ ..... 56

**Fig. 4.4** Espectro infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas con tres pulsos en un rango de temperaturas de 400 a 550  $^{\circ}\text{C}$ ..... 57

<b>Fig. 4.5</b> Imagen de microscopia de fuerza atómica de la superficie de una película de óxido de aluminio depositada a 450 °C con tres pulsos.....	59
<b>Fig. 4.6</b> Imagen de microscopia de fuerza atómica de la superficie de una película de óxido de aluminio depositada a 500 °C con tres pulsos.....	59
<b>Fig. 4.7</b> Imagen de microscopia de fuerza atómica de la superficie de una película de óxido de aluminio depositada a 550 °C con tres pulsos.....	60
<b>Fig. 4.8</b> Rugosidad rms de las muestras en función de la temperatura del substrato y el numero de pulsos.....	61
<b>Fig. 4.9</b> Imagen transversal de MEB de una muestra depositada a 450 °C con tres pulsos.....	62
<b>Fig. 4.10</b> Imagen transversal de MEB de una muestra depositada a 550 °C con 3 pulsos.....	62
<b>Fig. 4.11</b> Grafico de la concentración elemental en función del tiempo, de una muestra depositada a 500 °C con tres pulsos.....	64
<b>Fig. 4.12</b> Grafico de la concentración elemental en función del tiempo, de una muestra depositada a 500 °C con dos pulsos.....	65
<b>Fig. 4.13</b> Grafico de la concentración elemental en función del tiempo, de una muestra depositada a 550 °C con tres pulsos.....	65

<b>Fig. 4.14</b> Rampa característica de I vs. V para una película depositada con tres pulsos a 450 °C.....	67
<b>Fig. 4.15</b> Rampa característica de I vs. V para una película depositada con dos pulsos a 450 °C.....	67
<b>Fig. 4.16</b> Rampa característica de I vs. V para una película depositada con un pulso a 450 °C.....	68
<b>Fig. 4.17</b> Rampa característica de I vs. V para una película depositada con tres pulsos a 550 °C.....	69
<b>Fig. 4.18</b> Rampa característica de I vs. V para una película depositada con dos pulsos a 550 °C.....	69
<b>Fig. 4.19</b> Curvas de C – V en alta frecuencia (negro) y baja frecuencia (azul) para una estructura MOS formada con una película de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizada a 550 °C con tres pulsos.....	70
<b>Fig. 4.20</b> Curvas de C – V en alta frecuencia (negro) y baja frecuencia (azul) para una estructura MOS formada con una película de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizada a 550 °C con dos pulsos.....	71
<b>Fig. 4.21</b> Constante dieléctrica κ en función de la temperatura de depósito para uno, dos y tres pulsos.....	72
<b>Fig. 4.22</b> Curva de densidad de estados de interfaz para una estructura MOS formada con una película de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizada a 550 °C con tres pulsos.....	73

- Fig. 4.23** Curva de densidad de estados de interfaz para una estructura MOS formada con una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizada a  $550^\circ\text{C}$  con dos pulsos..... 73
- Fig. 4.24** Densidad de estados de interfaz en función de la temperatura de depósito para uno, dos y tres pulsos..... 74
- Fig. 4.25** Densidad de estados de interfaz en función del espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$  En el interior se muestra la variación de la constante dieléctrica en función de la relación  $d_1/d_2$ ..... 77

## ÍNDICE DE TABLAS

### Capítulo 2

Tabla 2.1 Tipos de enlaces asociados a películas delgadas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizado por técnicas químicas.....	23
---	----

### Capítulo 3

Tabla 3.1 Relación de flujos no constantes.....	45
---	----

### Capítulo 4

Tabla 4.1 Espesores y tiempo de deposición de películas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ depositadas con uno, dos y tres pulsos.....	53
Tabla 4.2 Resumen de la caracterización eléctrica.....	76

## Resumen

En el presente trabajo se realizó la fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas de óxido de aluminio depositadas por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, operado por vez primera por medio de pulsaciones.

Las películas fueron depositadas sobre sustratos de silicio de alta y baja resistividad en un rango de temperatura de 400 a 550 °C, usando una solución de acetilacetato de aluminio como fuente de aluminio y N-N Dimetilformamida. También se empleó un segundo aerosol conformado por una solución 1:1 de H<sub>2</sub>O:NH<sub>4</sub>OH. Los resultados muestran que las propiedades de las películas dependen fuertemente del número de pulsos usados, y también de la temperatura del sustrato.

El espesor de las películas con las mejores cualidades oscila en el orden de 20 a 30 nm y al mismo tiempo presentan índices de refracción de ~ 1.6 y aún mayores; también se obtuvieron rugosidad RMS del orden de 7.5 Å. La espectroscopia infrarroja revela la presencia de SiO<sub>2</sub> en la interfaz entre el silicio y el óxido de aluminio, esta capa de dióxido de silicio juega un rol importante debido a que es posible reducir la densidad de estados de interfaz al mismo tiempo es posible aumentar la constante dieléctrica efectiva del óxido.

También fue posible obtener constantes dieléctricas altas de ~8 y densidades de estados de interfaz de ~10<sup>10</sup> eV<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>. Las películas depositadas a una temperatura de 550 °C con tres pulsos son capaces de soportar campos eléctricos de ~ 4MV/cm.



## Summary

The optical, structural and electrical characteristics of aluminum oxide thin films deposited by pulsed ultrasonic sprayed pyrolysis are reported. The films are deposited on c-Si at temperatures from 400 to 550 °C using a chemical solution of aluminum acetylacetonate, as source of aluminum, and N,N-Dimethylformamide, as solvent.

A H<sub>2</sub>O-NH<sub>4</sub>OH mist is supplied simultaneously during deposition to improve the films' properties. The results showed that the properties of the as deposited films depended strongly on the number of pulses used and on the substrate temperature.

The thickness of the films is under 300 Å and the best films' properties showed an index of refraction close to 1.6 and a root mean square surface roughness of about 7.5 Å in average.

Infrared spectroscopy shows that SiO<sub>2</sub> is observed at the interface with silicon of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films and seemed to play, as expected, a dramatic role in the electrical characteristics of the interface.

Films with a dielectric constant higher than 8 and an interface trap density at midgap in the 10<sup>10</sup> eV<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> range are obtained. Films deposited with three pulses and at 550 °C are able to stand an electric field up to 4 MV/cm.

CAPÍTULO 1  
INTRODUCCIÓN

## Introducción

Las películas delgadas han tenido una gran aceptación en diferentes campos, entre los que podemos mencionar la industria automotriz, las maquinas y herramientas con sistemas automatizados, la optometría y por supuesto la industria microelectrónica [1].

Particularmente en esta última, la investigación, fabricación y caracterización de materiales aislantes resulta por demás importante para esta industria en nuestros días. Dentro de esta industria se conoce que el arreglo dióxido de silicio sobre silicio ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) ha presentado una serie de cualidades ideales para la fabricación de circuitos integrados, entre las que podemos destacar, para el  $\text{SiO}_2$ , su alto campo de rompimiento dieléctrico ( $\sim 10 \text{ MV/cm}$ ), su índice de refracción (1.46), su constante dieléctrica ( $\sim 4$ ), su ancho de banda prohibida ( $\sim 9 \text{ eV}$ ), además de una baja densidad de estados de interfaz ( $1 \times 10^{10} \text{ 1/eV cm}^2$ ) [2], en la interfaz  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , cuando el  $\text{SiO}_2$  es crecido térmicamente sobre el silicio. Sin embargo, las exigencias actuales en esta industria requieren ya de capas de dióxido de silicio con un espesor del orden de  $\sim 1 \text{ nm}$ . En la Figura 1.1 se ilustra más claramente lo anterior; en ella se observa el comportamiento de la longitud del óxido compuerta y el espesor requerido de este en función del tiempo de proyección, de acuerdo con la “*National Technology Roadmap for Semiconductors*”. Esta pronosticó que para año de 2008 esta capa de óxido debería ser del orden de  $\sim 2 \text{ nm}$  para la compuerta y una longitud de  $\sim 80 \text{ nm}$ . En la Figura 1.2 podemos apreciar el comportamiento de la densidad de corriente a través del óxido como función de los espesores físicos del  $\text{SiO}_2$  [3]. Se puede entonces decir que, cuando se tienen espesores, cada vez más reducidos, se presentan una serie de problemas, para el  $\text{SiO}_2$  se tiene el tunelamiento electrónico. Esto produce altas pérdidas de corriente e inestabilidad en los dispositivos que se fabrican por medio de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$

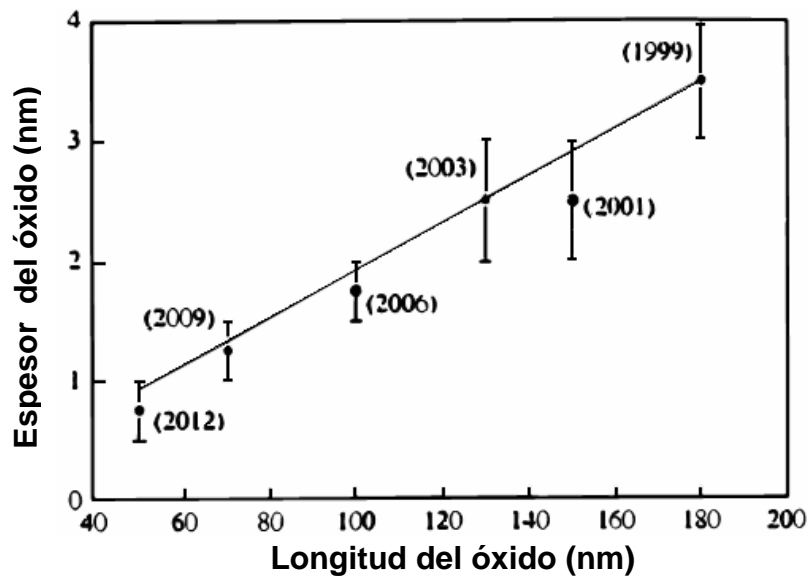


Fig. 1.1 Proyección realizada en 1997 por la National Technology Roadmap for Semiconductors (NTRS) para los espesores físicos requeridos y compuertas dieléctricas.

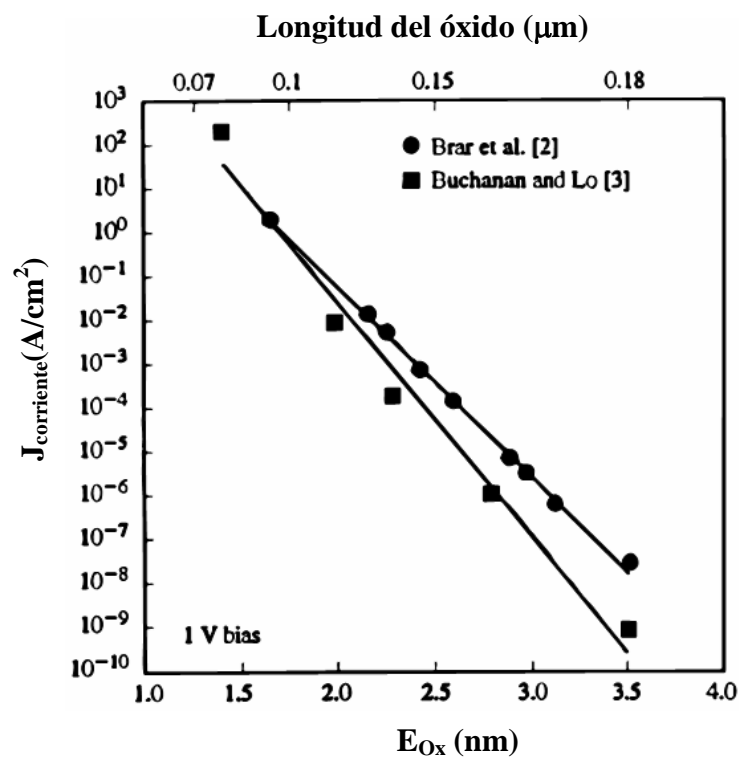


Fig. 1.2 Densidad de corriente de fuga con una rampa de voltaje de 1 volt/seg medida por Brar y por Buchanan y Lo

Con el propósito de buscar soluciones a las necesidades de esta industria, cada vez más demandante, se estudian las alternativas para evitar esta problemática en la que ha caído el sistema  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Una posibilidad puede ser explorar nuevos materiales con una alta constante dieléctrica. Con esta finalidad se han estudiado un gran número de materiales, entre los que podemos mencionar el óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), el óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), el óxido de hafnio ( $\text{HfO}_2$ ), el óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) [4-5] y el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [6]. Incluso se han logrado sintetizar algunas mezclas de los anteriores reportándose resultados interesantes. De ellas se puede mencionar mezclas entre el óxido de aluminio y el óxido de lantano ( $\text{LaAlO}_3$ ) [7-8], mezclas entre el óxido de aluminio y el óxido de itrio ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) [9], mezclas entre óxido de hafnio y óxido de aluminio  $\{(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}\}$  [10], también mezclas entre el óxido de lantano y óxido de cobre ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) [11].

El óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), se ha sintetizado por medio de numerosas técnicas, que por lo regular resultan muy complejas y costosas [6, 12-13], debido a que emplean sistemas de alto vacío y complicados dispositivos. En este trabajo se describen los procesos involucrados para la síntesis y caracterización estructural, óptica y eléctrica de películas de ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) obtenidas por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico para su eventual aplicación en la industria microelectrónica. Es importante mencionar que esta técnica es reconocida como una técnica simple y económica, sin menospreciar por supuesto la calidad y cualidades de los compuestos sintetizados por medio de ella. Es una técnica versátil, frecuentemente empleada para la fabricación de una gran variedad materiales en forma de película delgada o polvos [14].

En este trabajo se estudian las características de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cuando se adiciona simultáneamente un segundo aerosol de agua – hidróxido de amonio ( $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{OH}$ ), usando además un flujo de nitrógeno como gas de arrastre y con la variante de usar pulsaciones del aerosol bien definidas.

Cabe señalar que estas implementaciones conducen a tener películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con espesores de  $\sim 250 \text{ \AA}$  y con buenas propiedades ópticas, estructurales y eléctricas. Se obtienen en ellas altos índices de refracción ( $\sim 1.6$ ), altos campos de rompimiento dieléctrico (de hasta  $\sim 4 \text{ MV/cm}^2$ ), altas constantes dieléctricas ( $\sim 8$ ), y una baja densidad de estados de interfaz ( $1 \times 10^{10} \text{ 1/eV cm}^2$ ), cuando se depositan sobre silicio.

### **Antecedentes**

El estudio de la ciencia de los materiales a través de la historia ha generado una gran cantidad de conocimientos y productos de investigación como la generación de nuevos materiales que ofrecen una serie de características como dureza y resistencia a la fricción o la torsión, materiales dúctiles, cerámicas conductoras e incluso polímeros conductores. Una de las más importantes ramificaciones en los últimos 50 años es precisamente el estudio de las películas delgadas, las cuales han encontrado un campo de aplicación muy grande en varias industrias e incluso en la vida cotidiana; ya que están presentes en una gran variedad de dispositivos [15]. Es bien conocido por ejemplo el caso de las máquinas y herramientas, sobre todo aquellas con sistemas automatizados, que cuentan con herramientas y cortadores fabricados con acero de alta velocidad recubierto con una fina película de carburo de tungsteno, titanio o diamante artificial, la cual aumenta considerablemente su dureza y su resistencia a la abrasión.

Otro ejemplo de la creciente demanda de películas delgadas se puede observar en numerosos edificios europeos, que en los últimos años han cambiado sus ventanas estandarizadas por una nueva generación de ventanas que se encuentran recubiertas por una fina capa de dióxido de silicio poroso en sus partes externa e interna. La deposición de este material sobre los vidrios de los edificios los vuelve antirreflejantes y aumenta la cantidad de luz hacia el interior de los edificios. Existen revelaciones de algunos organismos europeos que aseguran que el uso de ventanas con esta clase de recubrimientos pueden ahorrar 1.1 Giga Joules de energía por año [16].

En la industria automotriz también se aplican diversos recubrimientos entre los que podemos mencionar la aplicación de una película delgada de óxido de estaño sobre los parabrisas, que brinda una mayor resistencia a las ralladuras e incluso se ofrecen comercialmente materiales plásticos que se pueden adherir a los cristales, que cuentan con una película en su contra cara, que incrementa la dureza del material al que es adherido, ofreciendo una resistencia a los golpes.

La industria microelectrónica no es la excepción, ya que una gran variedad de materiales han encontrado ahí un campo de aplicación ya sea como materiales conductores, materiales superconductores y materiales aislantes. Dentro del estudio de materiales con alta constante dieléctrica se puede señalar al óxido de hafnio (~15), el óxido de circonio (~13), el óxido de itrio (~18), el óxido de aluminio (~8), entre otros. Estos materiales cuentan algunas de las veces con una serie de características como: alto campo de rompimiento dieléctrico, baja densidad de estados de interfaz cuando se depositan sobre silicio, capacitancia, alta constante dieléctrica, etc. Estas propiedades

los convierten en buenos candidatos para la fabricación de dispositivos electrónicos; como los transistores e incluso circuitos integrados en forma de película delgada [17].

### **Usos y aplicaciones del óxido de aluminio**

Previo a hablar de un material de alta constante dieléctrica, como el óxido de aluminio, conviene describir el sistema dióxido de silicio/silicio ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), ya que este último ha sido el arreglo líder en la fabricación de circuitos CMOS, por contar con una serie de cualidades que lo hacen ideal al momento de pensar en un óxido compuerta. Por ejemplo, se puede mencionar su alto campo de rompimiento dieléctrico  $\sim 10 \text{ MV/cm}^2$ , su constante dieléctrica  $\sim 4$ , cuenta con una estructura amorfa, su índice de refracción  $\sim 1.46$ , su banda prohibida de 9 eV, su densidad de  $2.2 \text{ g/cm}^3$  y su baja densidad de estados de interfaz, del orden de  $1 \times 10^{10} \text{ 1/cm}^2 \text{ eV}$  para el silicio, cuando es crecido  $\text{SiO}_2$  sobre el. Sin embargo, la nueva generación de circuitos integrados ha comenzado a exigir capas muy delgadas de este material con el propósito de integrar un mayor número de dispositivos, por ejemplo transistores o circuitos integrados. Desafortunadamente poniendo a prueba al  $\text{SiO}_2$  con este orden de espesor, se tienen problemas serios. De estos problemas el más importante, o al menos el que más preocupa a los fabricantes de esta clase de tecnología, es sin duda el tunelamiento electrónico que produce una importante corriente de fuga, provocando inestabilidad y en consecuencia una eventual falla en los dispositivos [18].

Es evidente que ante las demandantes exigencias que se presentan en esta industria, se vuelve necesaria la investigación de nuevos materiales capaces de satisfacerlas, es por eso que muchos centros de investigación alrededor del mundo se dan a la tarea de



investigar nuevas alternativas, es decir materiales que posean constantes dieléctricas mayores a las del  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 4$ ) lo que permitiría fabricar óxidos con espesores mayores, pero conservando la capacitancia por unidad de área deseada.

Quizá sea más claro si se toman en cuenta los principios matemáticos que definen a la capacitancia por unidad de área para un capacitor de placas paralelas, por lo que a continuación se muestra la siguiente expresión (Ec 1.1):

$$C = \frac{\kappa_{\text{SiO}_2} \epsilon_0 A}{d_{\text{SiO}_2}} \quad \text{Ec. 1.1}$$

De donde:  $\kappa_{\text{SiO}_2}$  = Constante dieléctrica del  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 3.9$ )

C = Capacitancia

d = espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$

$\epsilon_0$  = Permitividad del espacio vacío

De esta manera sí se desea sustituir al dióxido de silicio por otro material se debe de cumplir la siguiente relación:

$$\frac{\kappa_{\text{SiO}_2}}{d_{\text{SiO}_2}} = \frac{\kappa_{\text{óxido}}}{d_{\text{óxido}}} \quad \text{Ec. 1.2}$$

De aquí se obtiene:

$$d_{\text{óxido}} = d_{\text{SiO}_2} \frac{\kappa_{\text{óxido}}}{\kappa_{\text{SiO}_2}} \quad \text{Ec. 1.3}$$

De esta manera, sí se desea obtener una película de un óxido alternativo como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que sea capaz de contar con la misma capacitancia que una capa de óxido de silicio de  $25\text{Å}$ , por ejemplo, de acuerdo con la formula anterior, se obtendría un espesor

alternativo de 50Å, si se toma en cuenta que el valor de la constante dieléctrica del óxido de aluminio es de 8. Esto resulta muy conveniente, ya que la problemática antes mencionada se vería disminuida considerablemente. Ya que al contar con un mayor espesor en la película de óxido alternativo, se evitará en buena medida la corriente de fuga, logrando que los circuitos integrados eventualmente funcionen de acuerdo con su diseño.

Es muy importante mencionar que existen otros factores muy importantes a la hora de seleccionar una película de alta constante dieléctrica; como ya se mencionó en párrafos anteriores, deben de satisfacer los espesores que exige la microelectrónica de la era moderna, conservando los valores de capacitancia, pero además debe contar con una alta estabilidad química, un espesor uniforme, una alta conductividad térmica, una alta resistencia a la radiación ionizante y una baja permeabilidad a las impurezas alcalinas [19]. Por lo anterior se han investigado una gran cantidad de materiales durante los últimos años, un buen candidato sin lugar a dudas es precisamente el óxido de aluminio, ya que cuenta con requerimientos necesarios para considerarse como un posible sustituto del dióxido de silicio [20].

A continuación se presentan una serie de cualidades que posee el óxido de aluminio. La constante dieléctrica del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es del orden de 8; es decir es de por lo menos el doble de la comúnmente reportada para el óxido de silicio, también cuenta con índice de refracción ( $\sim 1.66$ ) mayor al del  $\text{SiO}_2$ . Además, en comparación con otros candidatos, el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizado a temperaturas inferiores a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  cuenta con una estructura amorfa pero con campos de rompimiento dieléctrico menores ( $\sim 6\text{MV/cm}^2$ ) respecto del campo que presenta el  $\text{SiO}_2$ . La rugosidad es considerablemente menor a la de otros óxidos

( $\sim 4\text{\AA}$ ) dependiendo de la técnica que se emplee para sintetizarlo; y su densidad de estados de interfaz que presenta el silicio cuando es depositado el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es del orden de  $\sim 1 \times 10^{11} \text{ 1/eV cm}^2$  aunque en algunos casos se reportan valores aún más bajos [6].

Es decir el óxido de aluminio cuenta con buenas cualidades por lo que es un interesante candidato y por lo tanto tema de estudio del presente trabajo.

Son muy variadas las aplicaciones que se le atribuyen el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; podemos mencionar que ha sido utilizado como sustrato en la industria optoelectrónica, también es usado como aislante o capa barrera en dispositivos electro-luminiscentes por medio de estructuras “sandwich” [21]. Además se emplea al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como recubrimiento óptico, capas dieléctricas, películas resistentes al desgaste, y como capa protectora en diversos procesos [22].

Una de sus nuevas aplicaciones que se han descubierto recientemente es como material resistente a la oxidación térmica, que alarga la vida de una gran variedad de materiales como Co, Ni, Fe, Mn, Ta, Cu y Cr en condiciones propicias para esta clase de oxidación [23]. Una aplicación más tiene lugar en la fabricación de materiales que funcionan como recubrimientos barrero-térmicos en turbinas de gas, reduciendo severamente la transmisión térmica hacia el sustrato, economizando el combustible y aumentando la vida útil de los motores [24].

Son numerosas las técnicas que han logrado sintetizar este material entre las que se puede mencionar Deposición de capas Atómicas (ALD) [6], Deposición de vapor químico por cañón de moléculas en alto vacío (HV-CVD) [12], Deposición de vapor

químico (CVD) [25], rf magnetron sputtering [13], Deposición pulsada de capas [26], Rocío pirolítico [19, 20, 27], Deposición de vapor químico catalítico (Cat-CVD) [28], Deposición epitaxial de capas atómicas [29], etc.

Para desarrollar el presente trabajo de investigación se empleó el sistema de rocío pirolítico ultrasónico, ya que es una técnica a la que se le atribuyen cualidades como sencillez, bajo costo, y de acuerdo con las nuevas exigencias, versatilidad. Además es una técnica escalable a las necesidades de la industria siendo posible depositar a grandes áreas y volúmenes [12].

Dentro de los reportes científicos acerca del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la literatura reporta las siguientes características:

Stefan Jakschik reportó que por medio de la técnica de ALD es posible sintetizar películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre silicio tipo-p con espesores variados que van desde los 3.5 hasta los 8 nm, también reporta haber logrado valores para la constante dieléctrica  $\kappa$  desde 6 hasta 12 de calidad amorfa y sin embargo, cuando se deposita a temperaturas superiores a los  $950^\circ\text{C}$  se reportan estructuras policristalinas [30].

M.D. Groner et al. usando también la técnica de ALD reporta que se puede sintetizar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre Si, Au, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, NiFe, NiMn, Pt, PtMn, acero, W y ZnO. Además pudo obtener espesores desde los 6.5 hasta los 118 nm, campos eléctricos sin rompimiento dieléctrico desde los 0.5 hasta los 4MV/cm, constantes dieléctricas  $\kappa$  de los 5.3 hasta 8.5 y variadas temperaturas de crecimiento, desde los 150 hasta los  $500^\circ\text{C}$  [6].

Xavier Multone, logró sintetizar por medio de la técnica de (HV-CVD) películas de óxido de aluminio en áreas grandes ( $\phi$  150 mm) de silicio, los índices de refracción fueron de 1.63, los espesores fueron de 100 nm a 1.3  $\mu$ m dependiendo de los parámetros de deposición conservando una alta uniformidad a lo largo de toda el área, rugosidades también altamente uniformes, de 4.76 nm, y un arreglo de calidad amorfa en toda el área de trabajo [12].

A.Roy Chowdhuri et al. depositaron películas ultra delgadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre silicio por medio de la técnica de CVD, en esta serie de muestras no se encontraron residuos de silicatos de aluminio, compuesto que generalmente se presentan en esta clase de depósitos; sin embargo, sus propios estudios revelan un exceso de oxígeno en las películas lo que sugiere la presencia de dióxido de silicio, un compuesto igualmente común en esta clase de depósitos [25].

M. Voigt preparó muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre substratos de óxido de indio-estaño (ITO), por medio de la técnica de rf magnetron sputtering, bajo diversas condiciones de depósito y obtuvieron los siguientes resultados: espesores de 160 nm, constantes dieléctricas de  $\sim 7$  para todas las muestras que obtuvieron, y rugosidades de entre los 0.3 y los 0.5  $\mu$ m [13].

P. Katiyar et al. lograron depositar por medio de la técnica de Deposito por láser pulsado (PLD), sobre substratos de silicio, finas capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , reportando la existencia de una fina capa de óxido de silicio, la cual fue observada por medio del microscopio electrónico, de la misma manera se observó el espesor del óxido de aluminio en las muestras; siendo éstos del orden de 20 nm [26].

Yoh-Ichiro Ogita reporta haber depositado  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre silicio por medio de la técnica de CVD en un rango de temperaturas de substrato desde los 400 hasta los 800  $^\circ\text{C}$ , los espesores logrados en este trabajo fueron de 32.5 nm, sus constantes dieléctricas logradas oscilan alrededor de  $\sim 7.4$ , su densidad de carga es de  $1.74 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , una baja densidad de estados de interfaz y una corriente de fuga de  $5.01 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$  [28].

Per Ericsson sintetizó  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre silicio por medio de la técnica de ALE y pudo obtener los siguientes resultados: espesores desde los 78 hasta los 110nm, altos índices de refracción soportando campos eléctricos de entre 7 – 8 MV/cm.

Por medio de la técnica de Espurreo Magnético de radio frecuencia W. H. Ha depositó  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfo sobre silicio tipo-p a temperaturas del orden de 200 a 300  $^\circ\text{C}$  y logró obtener espesores desde 45 hasta 130 nm, campos eléctricos sin rompimiento dieléctrico de 2.1MV/cm y rugosidades muy bajas, del orden de 3.58 y hasta 12 Å [31].

F. Wiest et al., por medio de la técnica de CVD logra depositar películas delgadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre silicio empleando temperaturas de depositó desde los 400 hasta los 600  $^\circ\text{C}$  y una presión de 100 Pa., logrando los siguientes resultados: espesores del orden de 6 nm y una fina capa de dióxido de silicio del orden de 1 nm, en cuanto a su densidad de estados de interfaz es del orden de  $10^{11} \text{ 1/eVcm}^2$  y una corriente de fuga de  $10 \text{ nA/cm}^2$  [32].

Por medio de la técnica de Rocío pirolítico, J. Guzmán Mendoza y M. Aguilar-Frutis et al. reportan haber logrado la síntesis de óxido de aluminio sobre silicio, empleando adicionalmente un segundo aerosol de vapor de agua, agregado en paralelo a la solución

precursora de  $\text{Al}(\text{acac})_3$  en N,N – DMF. Esto condujo a obtener películas con un índice de refracción de 1.66, altos campos eléctricos sin rompimiento dieléctrico del orden de 5 MV/cm, una baja densidad de estados de interfaz alrededor de  $10^{12}$   $1/\text{eVcm}^2$ , temperaturas de deposito desde los 450 hasta los 650  $^{\circ}\text{C}$ , rugosidades menores a los 1.2 nm y también se detectó la presencia de dióxido de silicio. Las películas resultaron de calidad amorfa pero con la presencia de pequeñas regiones cristalinas, constantes dieléctricas de alrededor de  $\sim 7$ , en espesores de por lo menos 100 nm [20].

## Objetivos

En base a los antecedentes previos, se plantean para el presente trabajo los siguientes objetivos:

- Determinar las condiciones experimentales óptimas para llevar a cabo la síntesis de películas ultradelgadas de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), usando el sistema de rocío pirolítico ultrasónico, empleando por primera vez la implementación de pulsos definidos, nitrógeno e hidróxido de amonía.
- Realizar la caracterización óptica, estructural y eléctrica de las películas de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), para su eventual aplicación en la industria microelectrónica.
- Mostrar que es posible, usando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, obtener capas dieléctricas ultradelgadas con un buen control del espesor y al mismo tiempo con buenas propiedades.

## **Justificación**

1. Como ya se ha explicado, en las aplicaciones actuales de la industria microelectrónica se requiere la fabricación de películas delgadas de alta constante dieléctrica.
2. Esta clase de películas ya han sido fabricadas por medio de numerosas técnicas, sin embargo, la mayoría de ellas resultan ser sumamente elaboradas y costosas.
3. En este trabajo se pretenden lograr con una técnica simple, versátil y económica (como lo es la técnica de rocío pirolítico), la obtención de esta clase de películas con buenas características ópticas, eléctricas y estructurales

Este trabajo constituye un avance mayor al realizado por J. Guzmán Mendoza y M. Aguliar-Fruti quienes, como ya se mencionó, lograron sintetizar este material con éxito y con una elevada calidad pero con espesores del orden de 100 nm [20].



CAPÍTULO II  
FUNDAMENTOS TEORICOS

## 2.1 El Sistema de Rocío Pirolítico Ultrasónico

El sistema de rocío pirolítico ultrasónico es reconocido por ser un sistema simple, versátil y económico, sin menoscabar la calidad y cualidades tan interesantes que se pueden obtener en los productos que se depositan por medio de este sistema. Es posible dividir en dos grandes zonas esta clase de sistemas, la zona de generación y la zona de pirolisis.

Para entender con mayor facilidad lo anterior se muestran un diagrama sencillo de la técnica en la siguiente figura (Fig. 2.1).

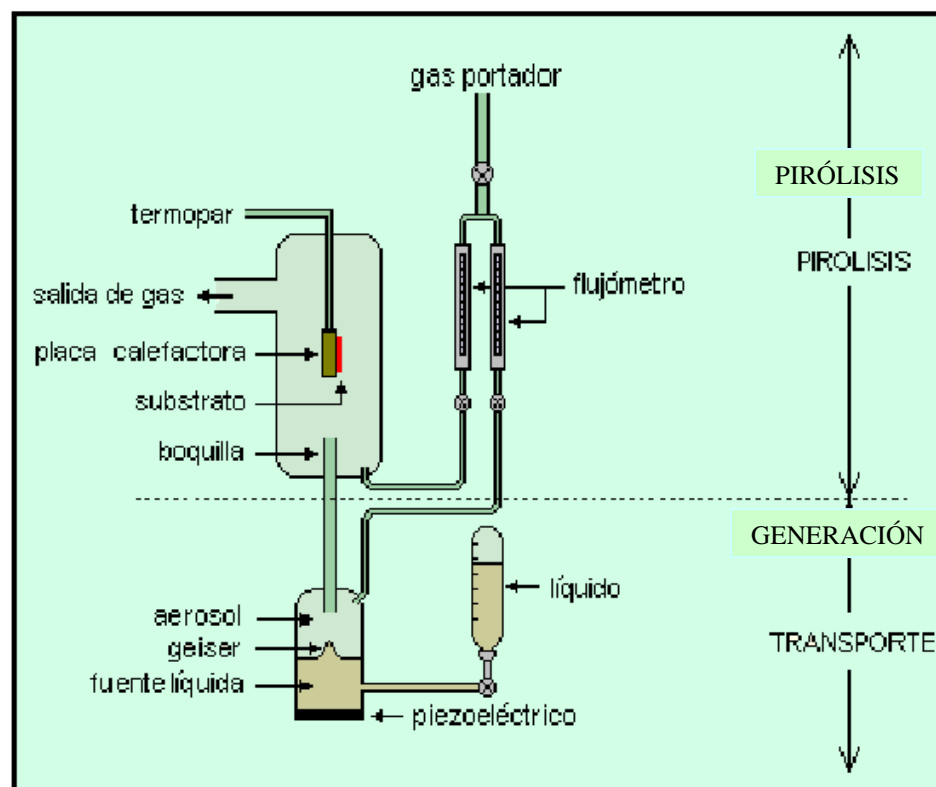


Fig. 2.1 Esquema del sistema de rocío pirolítico ultrasónico

En la zona de generación se lleva a cabo la formación del aerosol de una solución por medio de un humidificador ultrasónico. El aerosol que es generado en esta zona es arrastrado hacia la zona de pirolisis, permitiendo que se acerque al sustrato previamente calentado y que por el efecto de la temperatura sea posible tener una reacción pirolítica y obtener una cubierta sólida sobre el sustrato.

En esta técnica, por su naturaleza, es posible la obtención de películas de diversos óxidos ya que se trabaja a presión atmosférica y la presencia del oxígeno facilita la obtención de esta clase de recubrimientos. Sin embargo, también es posible la obtención de películas metálicas, estas últimas sólo de metales que tengan la cualidad de ser inertes ante la presencia del oxígeno, como metales preciosos.

El tamaño de las gotas que conforman al aerosol depende de varios factores, entre los que podemos mencionar los siguientes: la frecuencia ( $\nu$ ) a la que trabaja el piezoeléctrico, la densidad del líquido o solución ( $\rho$ ) y la tensión superficial ( $\sigma$ ). De aquí que exista una fórmula matemática que expresa el diámetro de las gotas que forman el aerosol, la cual se presenta a continuación:

$$d = k \left( \sqrt[3]{\frac{8\pi\sigma}{\rho\nu^2}} \right) \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Empleando la ecuación 2.1 es posible entonces determinar el diámetro de las gotas de cualquier solución que haya sido expuesta a un haz ultrasónico de cualquier frecuencia.

Por ejemplo, para el caso del agua y para una frecuencia ultrasónica de 0.8 MHz, el diámetro de la gota es del orden de 4.5  $\mu\text{m}$ .

Por lo anterior, una forma de que se dispone para modificar el diámetro de las gotas del aerosol de una solución determinada es obviamente modificar la frecuencia del haz ultrasónico. Para la realización de este trabajo de investigación se utilizó un haz ultrasónico de 0.8 MHz

Como ya se ha mencionado antes para obtener películas delgadas de un cierto material es necesario controlar una buena cantidad de variables. Por ejemplo el diámetro de las gotas que conforman el aerosol, la temperatura de depósito, la distancia entre la boquilla y el sustrato, el flujo del gas de arrastre, la concentración de la solución precursora, el tipo de gas de arrastre e incluso el flujo constante o no del aerosol hacia el sustrato [27].

Sin embargo, esta técnica ha ido sufriendo una serie de transformaciones en los últimos tiempos, debido a su gran versatilidad que presenta. Por ejemplo, la implementación de un segundo, conteniendo una solución diferente (por ejemplo agua), suministrado paralelamente con la solución precursora en el momento de la síntesis de un material puede dar lugar a cambios en algunas de las características o propiedades fisicoquímicas de las películas que resultan [20].

En trabajos previos se ha reportado que la asistencia de un segundo aerosol, conteniendo  $1\text{H}_2\text{O}:1\text{NH}_4\text{OH}$ , puede mejorar la calidad óptica, estructural y eléctrica de películas dieléctricas [14]. Dada la versatilidad técnica, en este trabajo de investigación se adopta una nueva implementación para el depósito, consistiendo en suministrar aerosoles de manera controlada durante tiempos fijos, a través de pulsos. El empleo de pulsos durante la síntesis de las películas, será explicada en la parte de detalles experimentales.

La clasificación de los procesos durante el depósito por medio de la técnica de rocío pirolítico en relación con la temperatura se muestra en la Figura 2.2. Es claro que las gotas que conforman el aerosol se comportan de manera diferente con la temperatura del sustrato.

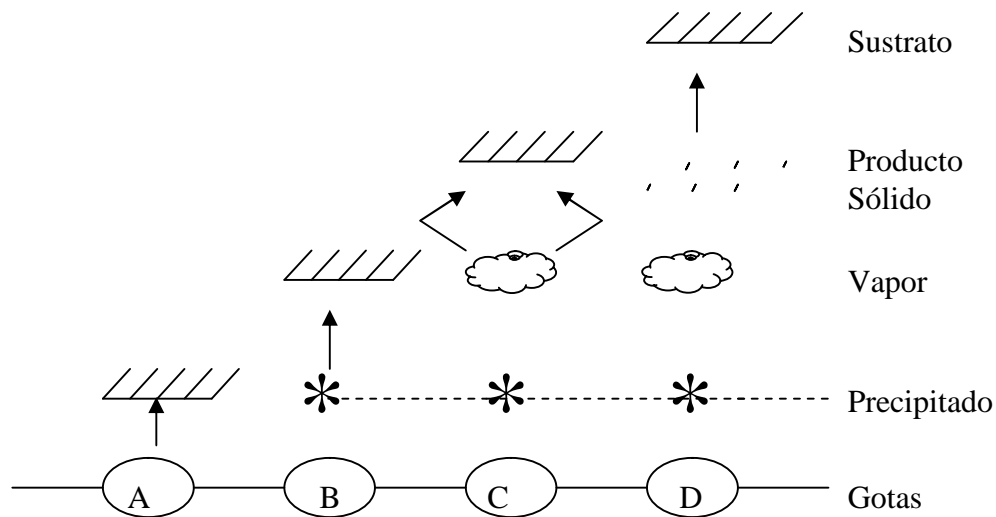


Fig. 2.2 Descomposición de la solución precursora en función de la temperatura.

En la Fig. 2.2 se proponen una serie de procesos (A, B, C y D), que pueden ocurrir durante el depósito de un material, los cuales serán descritos con más detalle a continuación:

Parte A: A bajas temperaturas del sustrato las gotas llegan al sustrato en estado líquido y el solvente en el cual se haya disuelto el material fuente se evapora de una manera lenta dejando sobre el sustrato simplemente un precipitado y en consecuencia una película de muy mala calidad.

Parte B: Cuando la temperatura es más alta el solvente se evapora en las proximidades del sustrato, quedando entonces un precipitado, el cual alcanza el sustrato. El

precipitado puede descomponerse sobre el sustrato dejando nuevamente un producto con no buenas cualidades.

Parte C: Una vez que la temperatura se ha elevado un poco más el solvente se evapora cuando se acerca al sustrato, el precipitado se funde y se evapora eventualmente. El vapor que se ha formado se acerca a las inmediaciones del sustrato en donde se lleva a cabo una reacción pirolítica. Podemos decir que este es el tipo de reacción preferida, ya que los depósitos que se llevan a cabo con este tipo de reacción suelen tener las mejores características debido a que el material se deposita de una forma efectiva y uniforme.

Parte D: Finalmente si la temperatura del sustrato es incrementada aún más, la reacción pirolítica sucede antes de que el vapor llegue a la zona donde se encuentra el sustrato, depositándose un polvo fino sobre el sustrato. Cuando ocurre este tipo de reacción nuevamente los depósitos tienen características ópticas, estructurales y eléctricas de baja calidad.

De acuerdo a lo anterior, es conveniente encontrar las condiciones ideales (temperatura, flujo, concentración de la solución precursora rapidez del gas de arrastre etc.) que nos permitan obtener una reacción del tipo pirolítico y evitar en medida de lo posible que se presente una reacción de los otros tipos.

## 2.2 Características generales del óxido de aluminio

El óxido de aluminio es conocido comercialmente como alúmina o corindón, este último cuando es impurificado puede adquirir coloraciones que van desde el rosado, hasta el rojo profundo; y es conocido comúnmente como rubí, también puede adquirir coloraciones en azul pálido hasta azul intenso; y es conocido comúnmente como zafiro. El óxido de aluminio posee una estructura policristalina, con una densidad de 3.97 gr/cm<sup>3</sup>, un índice de refracción de 1.76, un punto de fusión de 2015 °C, y un punto de ebullición de 2980 °C

Sin embargo, cuando se sintetiza el óxido de aluminio a bajas temperaturas, resulta generalmente con estructura amorfa, con un índice de refracción de ~ 1.62. Pero puede obtenerse también con estructura policristalina cuando las temperaturas de síntesis son altas o bien cuando la película con calidad amorfa recibe un tratamiento térmico a temperaturas del orden de ~ 900 °C [33].

En la vida cotidiana podemos encontrar al óxido de aluminio en las piedras preciosas como el rubí y el zafiro, estas están compuestas por corindón coloreado por pequeñas impurezas. El óxido de aluminio también presenta una gran dureza, sólo le superan en dureza el diamante y algunas sustancias sintéticas, como el carborundo o carburo de silicio. Tanto el corindón natural impuro (esmeril), como el corindón artificial puro (alundo) se utilizan como abrasivos. A temperatura ordinaria, el óxido de aluminio es insoluble a muchos reactivos químicos comunes. Debido a su alto punto de fusión, ligeramente superior a los 2000 °C, se utiliza como material refractario, por ejemplo, para revestir hornos especiales. El óxido de aluminio hidratado es fácilmente soluble en

ácidos o álcalis y se usa como materia prima en los procesos de fabricación de todos los compuestos de aluminio.

El espectro infrarrojo de las películas amorfas de óxido de aluminio se caracteriza por tener una amplia banda que se extiende en la región de  $\sim 590$  a los  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , la cual se encuentra centrada en  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda amplia se conforma bandas como la de O–Al–O ( $650$  a  $700 \text{ cm}^{-1}$ ), la banda Al–O ( $750$  a  $850 \text{ cm}^{-1}$ ), y la banda Al–CH<sub>3</sub> ( $1000$  a  $1200 \text{ cm}^{-1}$ ) [34]. Estos modos de vibración del óxido de aluminio han sido clasificados como se muestra en la siguiente tabla (2.1).

Tabla 2.1 Tipos de enlaces asociados a películas delgadas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizado por técnicas químicas.	
Tipo de enlace	Banda de absorción [ $\text{cm}^{-1}$ ]
O – Al – O	$650 - 700 \text{ cm}^{-1}$
Al – O	$750 - 850 \text{ cm}^{-1}$
Al – CH <sub>3</sub>	$1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$
AlC = O	$1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$
Al – COOH	$2600 - 3800 \text{ cm}^{-1}$

### 2.3 Técnicas de Caracterización Óptica y Estructural

Antes de continuar con el presente trabajo y mostrar las características de las películas de óxido de aluminio que se encontraron por medio de esta investigación, es necesario describir en que consisten las diversas técnicas de caracterización que se emplearon para cuantificar y calificar la calidad y cualidades de las películas de óxido de aluminio. Es por eso que a continuación se describirán de manera breve.



### 2.3.1 Elipsometría

La técnica de elipsometría es una técnica del tipo no destructivo que es capaz de determinar algunas de las propiedades ópticas de las muestras que analiza. Es una técnica muy versátil y encuentra un campo de aplicación muy amplio en varios frentes, desde la investigación básica hasta aplicaciones de tipo industrial, desde la microelectrónica hasta la biología. Por supuesto, en el estudio de las películas delgadas esta técnica ha encontrado un campo de aplicación muy interesante, ya que por medio de esta técnica se pueden determinar los espesores, índices de refracción y constantes de extinción de éstas.

El nombre de “elipsometría” se debe al hecho de que el estado más general de polarización de la luz es elíptico; esta técnica se encarga de medir los cambios de polarización en la luz e interpretarlo en términos de propiedades de la superficie por la que ha pasado el haz luminoso reflejado [35]. La naturaleza exacta de los cambios de polarización de la luz son debidos a las propiedades de la muestra (espesor de la muestra e índice de refracción complejo). La elipsometría puede determinar espesores de películas de algunos Angstroms hasta micras.

Para esto es necesario que la muestra agrupe ciertas cualidades para que sea posible una medición certera, por lo que es necesario que ésta sea conformada por un pequeño número bien definido de capas que sean ópticamente homogéneas, isotrópicas y reflejantes.

### 2.3.2 Espectroscopia Infrarroja

Se trata de una técnica de caracterización que no daña a la muestra que se está analizando basada en la exposición de ésta a un haz de luz infrarroja. La espectroscopia infrarroja trabaja debido a que los enlaces químicos moleculares de todas las sustancias tienen frecuencias específicas a las cuales vibran, estas frecuencias son características de cada compuesto y se deben a sus niveles de energía. Las frecuencias vibracionales son debidas a varios factores como; la energía potencial de la molécula, las masas de los átomos que conforman el compuesto y eventualmente por el acoplamiento vibracional con otras moléculas.

Cuando la radiación de determinada longitud de onda entra en contacto con algún material o sustancia ya sea líquida o sólida, una parte de esta es transmitida, pero otra parte es absorbida por la sustancia que se está analizando.

Como ya se mencionó antes, las moléculas de todas las sustancias se encuentran oscilando a una determinada frecuencia, cuando la frecuencia del haz que incide en la muestra es igual a la frecuencia de vibración natural y característica de la sustancia, las moléculas de ésta absorben la energía de la radiación que incide a través de ella. Aprovechando esta situación es posible registrar todo cambio en la longitud de onda que presente el haz infrarrojo, generalmente cuando se realiza este procedimiento, es posible registrar las llamadas bandas de absorción características. Este fenómeno generalmente se presenta en la región del infrarrojo ya que la vibración de las moléculas de la mayoría de las sustancias se encuentra en esta región (entre los 780 y  $10^6$  nm) [36].

Las bandas de absorción que se obtienen de un análisis de este tipo deben ser comparadas y empatadas con investigaciones realizadas previamente en esta área, esto es debido a que las bandas pueden presentar traslapes debidos a la similitud de frecuencia oscilatoria que comparten algunos compuestos; sin embargo, quien realiza un análisis de este tipo generalmente cuenta con un conocimiento empírico acerca de la naturaleza de la muestra que analiza.

En el caso de películas delgadas de óxido de aluminio, como ya se mencionó, presentan una banda de absorción en la región de  $\sim 590$  a los  $1200 \text{ cm}^{-1}$  [23]. Sin embargo, en esta clase de películas, cuando ellas son depositadas sobre silicio (Si), es muy común descubrir la presencia de otra clase de compuestos como el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). El  $\text{SiO}_2$  proviene presumiblemente por la oxidación del substrato de silicio. El  $\text{SiO}_2$  presenta bandas vibracionales ubicadas en  $1026\text{-}1060 \text{ cm}^{-1}$ , así como en  $800\text{-}815 \text{ cm}^{-1}$  y en  $445\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ . Es también común encontrar la presencia de otros compuestos, generalmente asociada a la descomposición incompleta de los materiales fuente.

Sintetizando lo antes mencionado, es posible identificar las bandas de absorción características de cada compuesto por separado de una sustancia y en consecuencia podemos también obtener los espectros infrarrojos característicos para la muestra que se analiza. En el campo de las películas delgadas, la caracterización por medio de espectroscopia infrarroja resulta muy importante, ya que es un método confiable para conseguir un análisis estructural de una película, ya que es posible detectar prácticamente cualquier compuesto, desde óxidos metálicos, compuestos orgánicos complejos hasta gases cautivos hacia interior de la película [22].

### 2.3.3. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica es una técnica no destructiva que es capaz de estudiar las características estructurales de la superficie de los sólidos a alta amplificación. Es útil para poder cuantificar la rugosidad y determinar la morfología de las muestras que analiza. Una característica importante de una superficie es la rugosidad. La rugosidad promedio o raíz cuadrática media (rms), pueden ser determinadas con mucha precisión en un MFA.

Su principio de funcionamiento de esta clase de instrumento es comparable al sentido del tacto humano, ya que se hace un barrido sobre la superficie en un área determinada de la muestra que se analiza.

Se trata de un palpador muy fino llamado “Cantilever” que cuenta con una punta delicada de un diámetro del orden de 10 nm, ésta se hace deslizar en el área de la muestra, además gracias a su mecanismo de retroalimentación es posible mantener la misma fuerza entre la punta del cantilever y la muestra, esto se logra variando obviamente la altura entre el palpador y la muestra por medio de un tubo piezoeléctrico, como lo ilustra la Fig. 2.3, de lo contrario podría ser riesgoso para la muestra y para el palpador.

Se cuenta además con un detector capaz de registrar la más fina perturbación de la altura en el área de barrido [37]. Finalmente, la electrónica es la responsable de formar un gráfico tridimensional, que en general resulta muy exacto cuando se comparan los resultados con otra clase de microscopias.

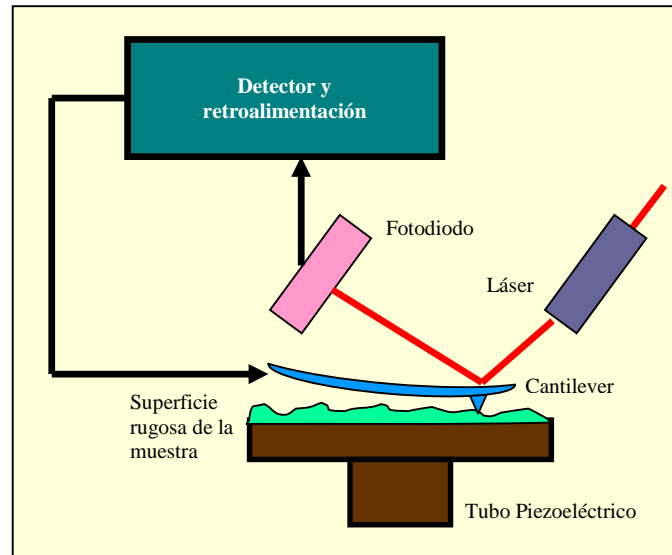


Fig. 2.3. Diagrama general del Microscopio de Fuerza Atómica.

#### 2.3.4. Microscopia Electrónica de Barrido

La técnica de microscopia electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), se emplea para observar las cualidades morfológicas de las muestras que analiza, su funcionamiento es comparable a un microscopio óptico, es decir es capaz de amplificar la imagen que se está analizando; sin embargo la cantidad de veces que se puede amplificar una imagen es mucho mayor, esto se debe al funcionamiento del microscopio ya que no emplea fotones como los microscopios tradicionales y en su lugar usa un cañón de electrones.

Esta clase de microscopios son capaces de generar imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra que analiza, estas imágenes además cuentan con la característica de presentar una apariencia en tres dimensiones, lo que permite establecer juicios alrededor de la superficie que presenta la muestra que se ha analizado.

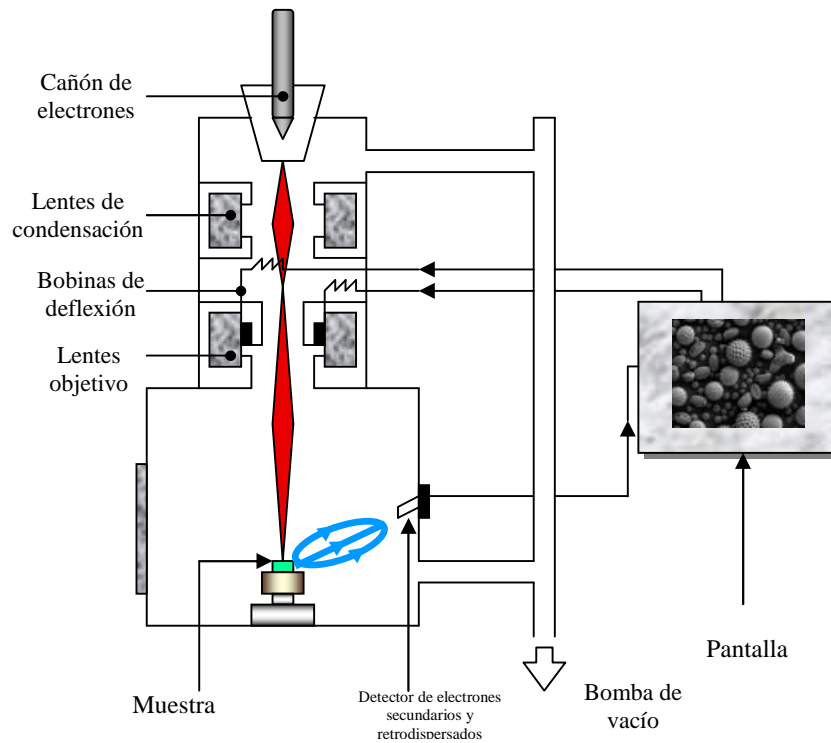


Fig. 2.4 Representación general del Microscopio Electrónico de Barrido

En la Fig. 2.4 se observa un esquema básico con sus componentes principales de un microscopio electrónico de barrido tradicional. Un sistema de este tipo tiene un principio de operación que se basa en realizar un barrido en un área determinada de la muestra que se analiza. La muestra es alcanzada por un haz de electrones proveniente desde un cañón de electrones situado en la parte alta de la columna del microscopio, este haz electrónico es concentrado por medio de un sistema de lentes, y además puede ser dirigido en la dirección que se desea gracias al efecto de las bobinas de deflexión (obsérvese la figura).

En el momento en el que los electrones del cañón impactan a la muestra, ocurren en ella una variedad de efectos cuánticos y se genera el desprendimiento de algunos electrones provenientes de la superficie de la muestra (los electrones del cañón pueden penetrar la

muestra a diferentes profundidades, esto depende del material que se analiza) los cuales son colectados y llevados hasta un detector situado en un lugar cercano a la muestra, a esta clase de electrones se les conoce con el nombre de electrones secundarios. Cuando se colecta la información de esta clase de electrones es posible generar la imagen de un punto en la pantalla, si se desea obtener la imagen de un área determinada de la muestra es necesario realizar un barrido de esta, debido a esto, esta clase de microscopia recibe este nombre.

Pese a que es muy común obtener imágenes utilizando electrones secundarios, es posible obtener imágenes por medio de electrones retrodispersados. Para poder generar esta clase de electrones se debe aplicar a la muestra un haz electrónico proveniente del cañón energéticamente más alto, lo que le permitirá penetrar en la muestra a profundidades mayores, debido a la naturaleza de estos electrones su número generado es mucho menor en comparación con los electrones secundarios, sin embargo la clase de imágenes que se pueden obtener empleando electrones retrodispersados son de gran utilidad para identificar diferentes composiciones químicas dentro de la misma muestra [38].

### **2.3.5. Espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS)**

La técnica denominada espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS) que también es conocida con el nombre de espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), es una técnica de análisis de superficies usada para obtener información acerca de la

composición química de la superficie de algún material sólido. En esta técnica es posible analizar fácilmente materiales en película delgada, tales como los aislantes (esto debido a la naturaleza de la técnica, la muestra no quedará cargada eléctricamente), así como conductores en áreas de algunos micrómetros y mayores.

Esta técnica emplea un cañón de rayos X, que excita a la muestra sólida, resultando en la emisión de fotoelectrones. Un análisis de la energía de esos fotoelectrones suministra información elemental y química de la superficie de la muestra, esto se logra debido a que la muestra al verse expuesta al haz de rayos X desprende fotoelectrones. La energía de estos fotoelectrones es característica de cada elemento. Todos los elementos de la tabla periódica excepto hidrógeno y helio pueden ser detectados por medio de esta técnica.

La Fig. 2.5 ilustra un esquema básico con sus componentes principales de un equipo de espectroscopia fotoeléctrica de rayos X convencional. Un sistema de este tipo tiene un principio de operación basado en el efecto fotoeléctrico. Para realizar una medición en esta clase de instrumento la muestra es colocada en un ambiente de ultra alto vacío (UHV) y expuesta a un cañón de rayos X monocromáticos de baja energía, la excitación causada por los rayos X provenientes del cañón causan la emisión de fotoelectrones provenientes de las capas atómicas de los elementos presentes en la superficie de la muestra. La energía de estos electrones es característica del elemento del cual provienen, y debido a este hecho es posible determinar la composición de la muestra. Por medio de un conteo del número de electrones en función de la energía es posible obtener un espectro representativo de la composición de la superficie que se analiza.



El área bajo la curva de los espectros que se obtienen en la medición, es una aproximación de la cantidad que se encuentra presente de cada elemento en la muestra. Además, la forma y la posición de los picos reflejan el estado químico de cada elemento.

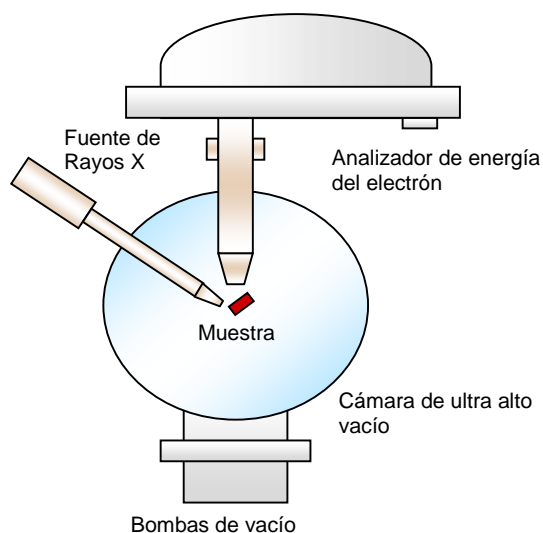


Fig. 2.5 Representación esquemática del equipo de Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

## 2.4. Técnicas de Caracterización Eléctrica

Cuando se habla de películas dieléctricas, es también útil hablar acerca de las técnicas capaces de evaluar la calidad de estas desde el punto de vista eléctrico. Las características principales que se buscan en esta clase de recubrimientos son: la corriente de fuga, el atrapamiento de carga, la estabilidad y el punto de rompimiento dieléctrico. En el presente trabajo se han caracterizado las muestras por medio de dos técnicas; Corriente vs. Voltaje y Capacitancia vs. Voltaje.

Sin embargo, para poder evaluar esta clase de características en una cubierta de alta constante  $\kappa$  es necesario primeramente realizar estructuras MOS (Metal – Óxido –

Semiconductor), empleando el óxido que se desea evaluar. La estructura MOS es una estructura altamente empleada en la industria microelectrónica que se conforma de un contacto metálico (en nuestro caso aluminio), un óxido (óxido de aluminio) y un semiconductor de baja resistividad (comúnmente silicio). Además la estructura MOS presenta una fabricación simple y facilita el análisis del óxido que se desea caracterizar, ver Fig. 2.6

Las zonas de mayor interés en ser estudiadas en un circuito MOS son la interfaz entre el semiconductor y el óxido, el óxido (bulto), y el semiconductor. En la zona de la interfaz se puede tener una gran cantidad de cargas que no son deseables y que pueden afectar de manera considerable o definitiva el buen funcionamiento de los dispositivos, en la zona del óxido es importante determinar el campo de rompimiento dieléctrico, es posible también observar el fenómeno de atropamiento de cargas, además es posible determinar de manera adicional su constante dieléctrica.

#### **2.4.1. Corriente vs. Voltaje**

Es una técnica de caracterización eléctrica que consiste en la aplicación de una rampa de voltaje lineal o triangular que se hace pasar a través de la estructura MOS y monitorear las variaciones de la corriente. Esta clase de mediciones se clasifica en dos, la primera cuando la conducción depende de la interfaz entre el metal y el óxido o el semiconductor y el óxido, la segunda es cuando se evalúa la conducción dependiente de la película que se está evaluando.

Una vez que se ha aplicado una rampa de voltaje es común encontrar el fenómeno de atrapamiento de cargas en el material, y en algunas ocasiones puede provocar el quebrantamiento del mismo, a este hecho se le conoce como rompimiento dieléctrico.

El campo de rompimiento dieléctrico es una de las características que se busca determinar al momento de evaluar una película aislante. Este se define valorando el campo eléctrico al cual el material pierde sus cualidades de aislante y comienza a comportarse como conductor de manera irreversible. A esta clase de ruptura dieléctrica le es asociado generalmente un exceso de carga que provoca una descarga de corriente.

Comúnmente los valores de campo de rompimiento dieléctrico son del orden de 0.5 hasta 7 MV/cm, para óxidos alternativos [39]. Para el dióxido de silicio se reporta un valor de hasta 10 MV/cm.

#### **2.4.2. Capacitancia vs. Voltaje**

Las características del circuito MOS han demostrado a lo largo de los últimos años ser de gran utilidad para evaluar la calidad del óxido que lo compone, para un mejor entendimiento se explicará brevemente los fenómenos que ocurren cuando una estructura MOS es expuesta a ciertos voltajes.

En la Fig. 2.6 se muestra esquemáticamente una estructura MOS, construida por un substrato de silicio cristalino, una capa de un óxido aislante y finalmente un contacto metálico sobre el cual se aplica un voltaje.

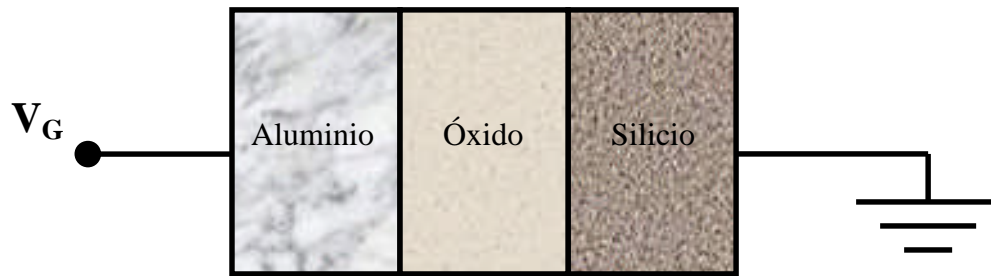


Fig. 2.6 Estructura MOS (Metal – Óxido – Semiconductor).

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 un semiconductor tipo-p, cuando 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. 2.7a).

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 caso de “acumulación”.

Cuando se aplica un pequeño voltaje positivo ( $V_G > 0$ ) las bandas se doblan hacia abajo y los portadores mayoritarios se agotan (Fig. 2.7b). Este es el caso de “agotamiento”.

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. 2.7c). 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”.

Para el semiconductor tipo-n, se obtienen resultados similares, sin embargo la polaridad del voltaje debe cambiarse en el semiconductor tipo-n.

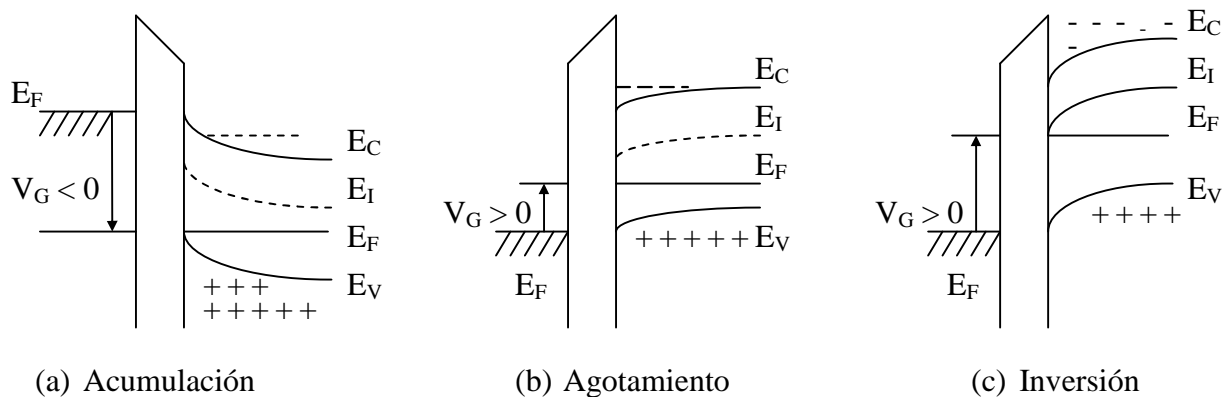


Fig. 2.7 Diagrama de bandas para un MOS ideal tipo-p bajo diferentes voltajes

Por medio de esta técnica es posible determinar varias propiedades del aislante y del semiconductor, por ejemplo se puede determinar:

- La densidad de estados de interfaz en el semiconductor.
- La constante dieléctrica del óxido
- La constante dieléctrica del semiconductor, etc. [40].

Ordinariamente los gráficos que se desean obtener en esta clase de prueba son parecidos a los de la Fig. 2.8. En ella es posible observar simultáneamente una señal de alta frecuencia, combinada con otra de baja frecuencia (cuasiestática). La primera es debida a que todo el incremento de la carga aparece en el borde de la región de agotamiento, mientras que en el caso de baja frecuencia los portadores minoritarios (electrones) pueden seguir la variación del voltaje en corriente alterna e intercambiar carga con la

capa de inversión. Debido a esto la capacitancia se incrementa, ya que solo se encuentra involucrada la capacitancia del óxido.

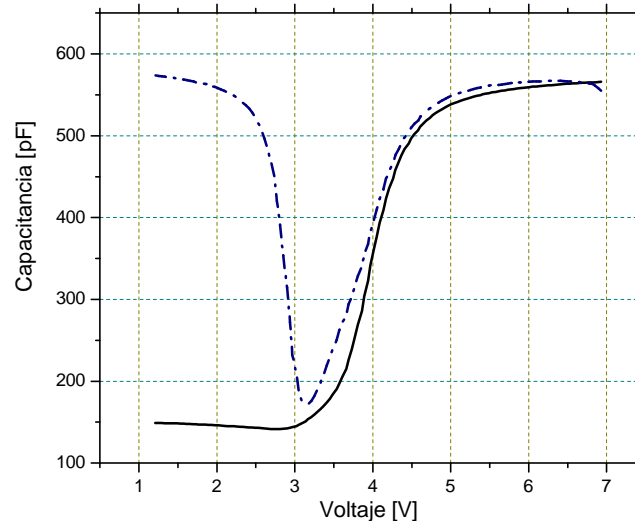


Fig. 2.8 Curva característica obtenida en el equipo de capacitancia vs. Voltaje. Curva en alta frecuencia (línea continua) curva en baja frecuencia (línea de trazos)

Es posible calcular la constante dieléctrica del óxido, ya que el equipo es capaz de monitorear la capacitancia máxima. Empleando la siguiente fórmula es posible calcular esta variable:

$$C = \frac{\kappa \epsilon_0 A}{d}$$

De donde  $\kappa$  = Constante dieléctrica del óxido

C = Capacitancia

d = espesor de la capa del óxido

La densidad de estados de interfaz se puede clasificar básicamente en dos tipos, aquellos estados de superficie que son originados por el quebrantamiento abrupto de la regularidad en la estructura cristalina de los átomos; es decir por la terminación de una red perfecta. A este tipo de estados de superficie se les conoce como estados intrínsecos.

Y los estados de superficie extrínsecos, que son aquéllos debidos a los enlaces de los átomos de la superficie que permanecen sin enlazarse.

Los estados de superficie se comportan como trampas ubicadas en la superficie, por lo que son capaces de introducir estados de energía en la banda prohibida muy cerca de la superficie. Debido a su capacidad que presentan para intercambiar carga con la banda de conducción, se presenta una capacitancia adicional la cual no aparece en el modelo del MOS ideal.

Existen varios métodos para determinar la densidad de estados de interfaz. Uno de ellos es precisamente el método combinado de alta y baja frecuencia. Gracias al tipo de curvas que se presentan en los gráficos, que se obtienen al hacer las evaluaciones, es posible calcular esta variable de manera directa en el equipo, el cual emplea la siguiente expresión matemática.

$$D_{it} = \frac{1}{q} \left( \frac{C_Q}{1 - \frac{C_Q}{C_{ox}}} - \frac{C_H}{1 - \frac{C_H}{C_{ox}}} \right) \quad \text{Ec. 2.3}$$

De donde  $C_Q$  = Capacitancia baja frecuencia (cuasiestática)

$C_H$  = Capacitancia de alta frecuencia

$C_{OX}$  = Capacitancia del óxido

En la Fig. 2.9 ilustra un grafico ordinario de densidad de estados de interfaz de un arreglo SiO<sub>2</sub>/Si [40].

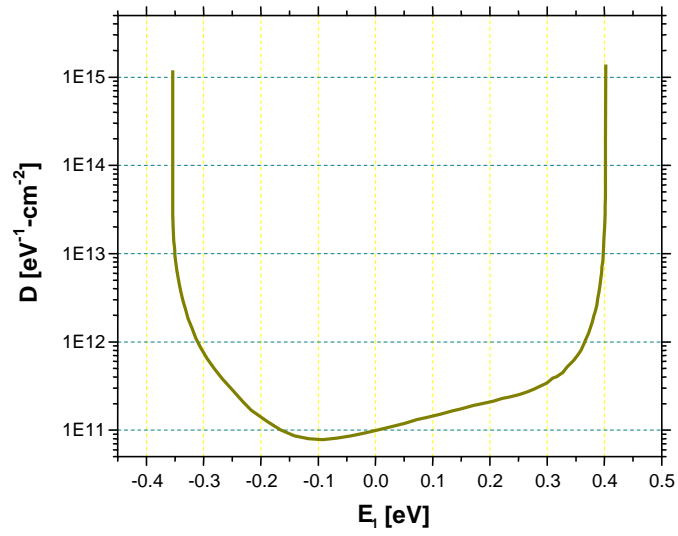


Fig. 2.9 Curva característica obtenida en el equipo referente a la densidad de estados de interfaz para el silicio.



**CAPÍTULO III**

**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### 3.1 Descripción del sistema utilizado para el depósito de películas delgadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico

El sistema experimental utilizado en este trabajo para la obtención de las películas delgadas de óxido de aluminio se muestra en la Fig. 3.1. El cual consta de los siguientes elementos:

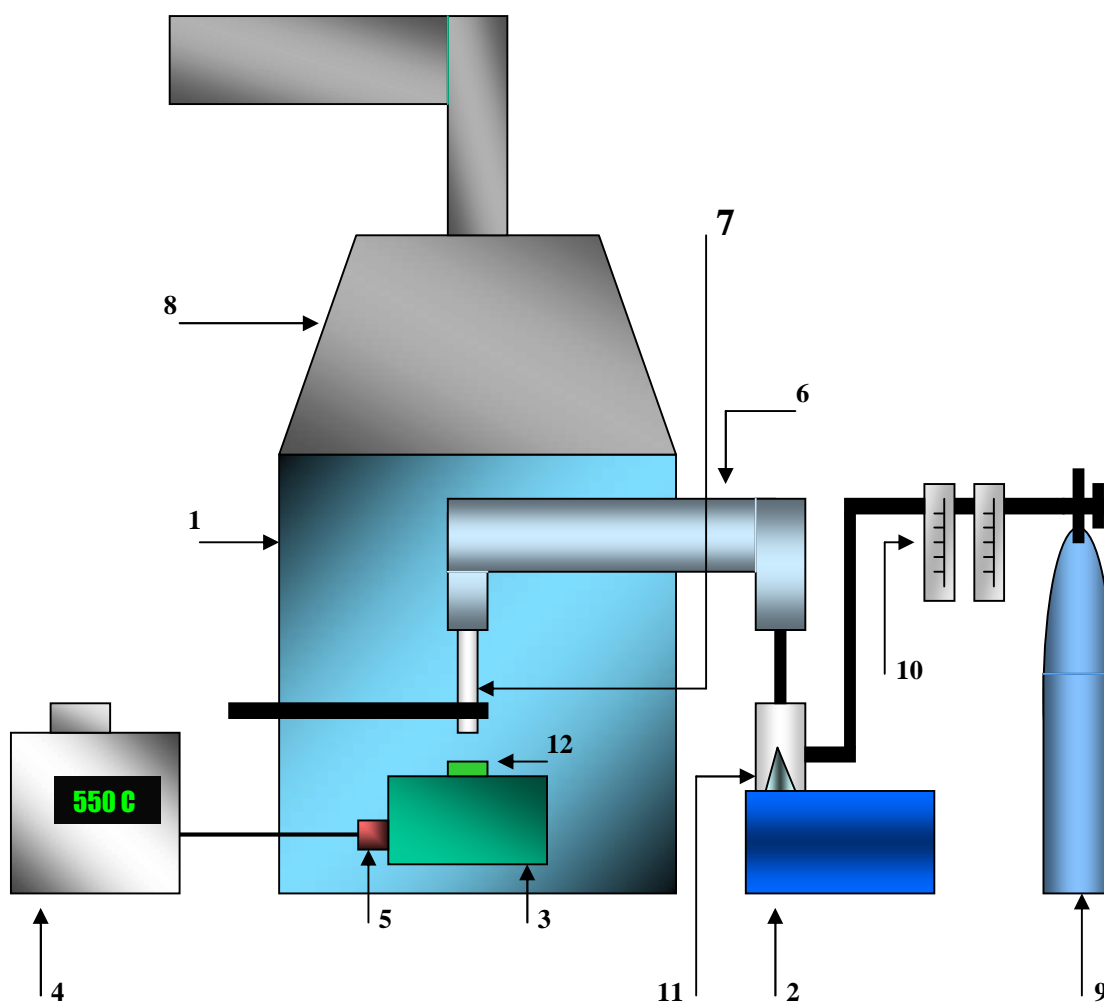


Fig. 3.1 Sistema de rocío pirolítico ultrasónico.

- 1).- Cámara de acrílico de dimensiones 50 cm x 60 cm x 50 cm, aproximadamente.
- 2).- Generadores ultrasónicos comerciales que operan a una frecuencia de 0.8 MHz.
- 3).- Un baño de estaño fundido (calefactor).
- 4).- Controlador de temperatura.
- 5).- Termopar.
- 6).- Mangueras de arrastre hechas de plástico.
- 7).- Boquilla de vidrio.
- 8).- Campana de extracción.
- 9).- Tanque de gas (Aire o Nitrógeno).
- 10).- Válvulas controladoras de flujo.
- 11).- Aerosol.
- 12).- Substrato.

El funcionamiento general del sistema se describe a continuación:

Primeramente se prepara la solución a partir del material fuente y el solvente. A continuación, por medio de los generadores ultrasónicos se forma el aerosol de la solución. Una vez que se ha obtenido el aerosol este es transportado por medio del gas de arrastre hacia el substrato por medio de las mangueras plásticas y una boquilla de vidrio. La boquilla de vidrio es de 20cm de longitud y un diámetro interior de 1cm, aproximadamente. La boquilla termina casi frente al substrato, a una distancia de 0.5 cm frente a este, aproximadamente.

El substrato es calentado por medio del baño de estaño, el cual al estar en estado líquido (el punto de fusión del estaño es de 230 °C), garantiza una temperatura homogénea

sobre la superficie del sustrato. Generalmente se emplea aire como gas de arrastre de tal modo que el oxígeno del aire ayude a la formación del óxido. Otros tipos de gases, tales como nitrógeno son también empleados.

Adicionalmente, la cámara de depósito cuenta con un sistema de extracción capaz de evacuar los residuos gaseosos que se puedan generar durante el proceso de depósito.

### **3.2 Variables y Metodología**

A grandes rasgos se ha descrito en los párrafos anteriores el funcionamiento básico del sistema de rocío pirolítico ultrasónico. Sin embargo, dentro de este sistema, el proceso de síntesis de algún material determinado puede tener algunas características específicas. Por tal razón, a continuación describiremos el proceso y las variantes que se aplicaron para obtener al óxido de aluminio en este trabajo.

a).- Como fuente de aluminio se utilizó un compuesto metalorgánico, denominado acetilacetato de aluminio  $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ , cuya fórmula química es  $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ . El acetilacetato de aluminio tiene un punto de fusión de  $197\text{ }^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $315\text{ }^\circ\text{C}$ . La representación esquemática se presenta en la Fig. 3.2 a. Como solvente se empleó la dimetilformamida (N,N-DMF), cuya fórmula química es  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ . Esta tiene un punto de ebullición de  $153\text{ }^\circ\text{C}$  y una viscosidad de  $0.80\text{ mPo}$ , así como una densidad de  $0.95\text{ gr/cm}^3$ . Su representación esquemática se representa en la Fig. 3.2 b.

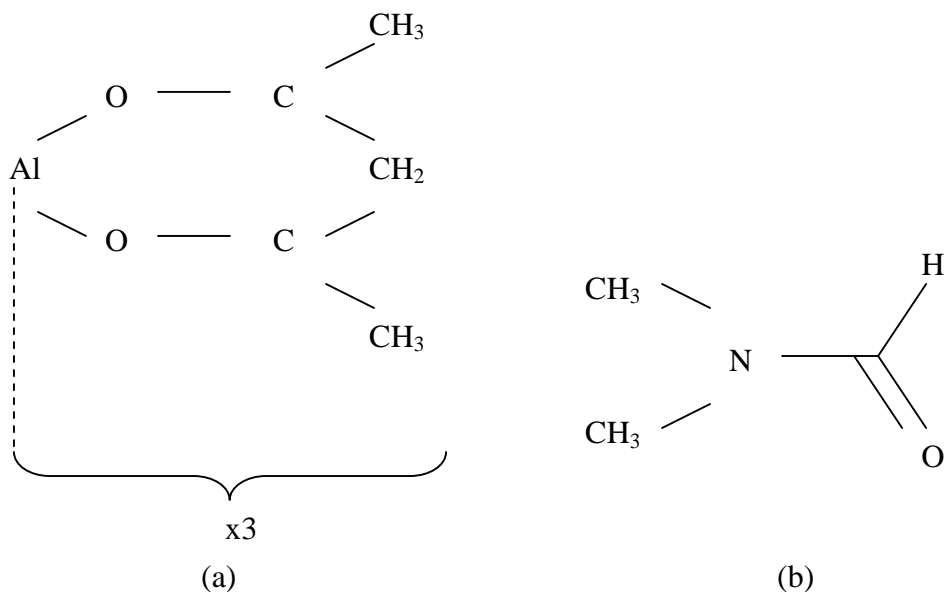


Fig. 3.2 Representación esquemática de soluto (a) acetilacetonato de aluminio. Y solvente (b) Dimetilformamida.

El  $\text{Al}(\text{acac})_3$  es muy soluble en la  $\text{N,N}$ -DMF. Los compuestos orgánicos que se emplean para sintetizar películas delgadas ofrecen mejores resultados, uno de ellos es quizá el bajo grado de rugosidad de las películas [30].

En este trabajo se emplearon 3 grs. de  $\text{Al}(\text{acac})_3$  por cada 100 ml de  $\text{N,N}$ -DMF.

b).- Los substratos utilizados fueron trozos de silicio de aproximadamente  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  con las siguientes características:

con la finalidad de realizar la caracterización por medio de espectroscopia infrarroja, se empleó silicio tipo-n con orientación cristalográfica (111) y de alta resistividad (250 – 350  $\Omega\text{-cm}$ ). Se emplearon trozos de silicio tipo-n con orientación cristalográfica (100) de baja resistividad (0.1– 10  $\Omega\text{cm}$ ), destinados para la fabricación de estructuras MOS y en consecuencia realizar la caracterización eléctrica (C-V e I-V). Esto debido a que

gracias a la baja resistividad del silicio se comporta de forma más semejante a un metal, haciéndolo idóneo para esta clase de técnicas.

c).- Se empleo simultáneamente un aerosol adicional de una solución 1:1 de  $H_2O:NH_4OH$ . Trabajos previos han reportado una influencia benéfica de esta solución usada paralelamente durante el depósito con el propósito de mejorar las características de las películas [14]. En el caso del óxido de aluminio se valora también esta posibilidad.

d).- Además, por primera vez se manejó un flujo no constante del aerosol hacia el sustrato, lo cual tiene por propósito hacer controlable el crecimiento de las películas de  $Al_2O_3$  con espesores reducidos. Se usaron uno, dos y hasta tres ciclos (o pulsos) definidos como se ilustran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Relación de flujos no constantes	
400 <sup>0</sup> C	5 segundos / ciclo
450 <sup>0</sup> C	3 segundos / ciclo
500 <sup>0</sup> C	3 segundos / ciclo
550 <sup>0</sup> C	3 segundos / ciclo

e).- Se utilizó hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ), de la marca J-T Baker y agua desionizada, (18 M $\Omega$ -cm).

f).- Las temperaturas de depósito usadas fueron de 400, 450, 500 y 550 <sup>0</sup>C.

g).- Como gas de arrastre, a diferencia de otros materiales sintetizados, se usó nitrógeno con rapidez de flujo de 5 litros por minuto para ambos aerosoles (el de la solución de  $\text{Al}(\text{acac})_3$  en N,N-DMF y el de  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$ ). Estas velocidades de flujo se utilizaron para garantizar el contacto del aerosol con el sustrato de una forma efectiva.

### 3.3 Limpieza de Substratos

Para llevar a cabo el depósito de películas delgadas de óxido de aluminio, es necesario realizar una limpieza previa de los sustratos, por lo que fue necesario emplear la técnica de limpieza RCA para sustratos de silicio, la cual consiste de los siguientes pasos que se muestran a continuación.

1. Para retirar impurezas grasas, los sustratos de silicio fueron sumergidos en Tricloroetileno ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ) al 100 % dentro de un vaso de cuarzo a  $70^\circ\text{C}$  por 10 minutos.
2. A continuación los sustratos se sumergen por un periodo de 5 minutos en acetona a una temperatura de  $30^\circ\text{C}$ . Inmediatamente después se les enjuaga con agua desionizada (DI), circulante.
3. Se prepara una solución básica denominada RC1, con la finalidad de retirar toda impureza orgánica e insoluble en los sustratos. Esta solución se elabora de la siguiente forma;  $5\text{H}_2\text{O}:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{NH}_4\text{OH}$ . Los sustratos se sumergen en la solución RC1 a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  por un periodo de 10 minutos. Al concluir este periodo de tiempo se realiza nuevamente un enjuague con agua DI.

4. Se elabora una solución ácida denominada RC2, con el objetivo de eliminar toda clase de contaminante iónico. Esta solución se elabora de la siguiente forma;  $5\text{H}_2\text{O}:1\text{H}_2\text{O}_2:1\text{HCl}$ . Los substratos se sumergen en la solución RC2 a una temperatura de  $75\text{ }^\circ\text{C}$  por un periodo de 10 minutos. Al finalizar este tiempo se realiza nuevamente un enjuague con agua DI.
  
5. Para eliminar el dióxido de silicio de las obleas de silicio, (el óxido nativo), estas se sumergen en una solución  $5\text{H}_2\text{O}:1\text{HF}$  por un periodo de tiempo de entre 10 y 15 segundos. Al finalizar este tiempo se realiza nuevamente un enjuague con agua DI.
  
6. Para concluir se secan los substratos con nitrógeno seco de alta pureza (99.999%).

### **3.4 Depósito de películas delgadas de óxido de aluminio**

Para poder estudiar de una forma más organizada el desarrollo de este trabajo de investigación se prepararon suficientes películas con las condiciones de la Tabla 3.1. Al menos tres películas fueron preparadas con las mismas condiciones de temperatura y condición de ciclos.



### **3.5 Preparación de estructuras MOS**

Como ya se ha explicado anteriormente, es necesario fabricar estructuras MOS con la finalidad de evaluar las características del óxido, desde el punto de vista eléctrico. Una vez que se ha depositado la película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre sustratos de silicio se hace evaporar contactos de aluminio sobre el óxido, obteniendo de esta manera nuestras estructuras MOS (Metal-Óxido-Semiconductor). Las cuales en realidad se pueden clasificar como un capacitor de placas paralelas, donde las placas por un lado es el metal (aluminio evaporado) y por otro lado el sustrato (semiconductor de silicio). Por supuesto el óxido que se halla entre estas dos placas es óxido de aluminio.

Se eligió al aluminio como material metálico debido a la facilidad que presenta éste para ser evaporado, además de que también posee las cualidades de adherencia al óxido necesarias. Para realizar estos contactos metálicos se empleó una evaporadora de alto vacío ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$  mbar.). Para la evaporación del aluminio se utilizó además una serie de 3 mascarillas de acero inoxidable con perforaciones circulares con áreas de 0.01, 0.001 y  $0.0001 \text{ cm}^2$ , respectivamente. Las perforaciones circulares permiten que el óxido y el metal solo se adhieran en estas zonas, definiendo de esta manera los contactos.

### **3.6 Equipo empleado para la caracterización óptica, estructural y eléctrica de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas**

Se han utilizado una gran variedad de equipos para poder realizar la caracterización de las muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desde el punto de vista óptico, estructural y eléctrico. A

continuación daremos una de forma breve una descripción de los instrumentos que se utilizaron.

### **Equipos para realizar la caracterización óptica**

- Los índices de refracción así como los espesores de nuestras muestras fueron determinados por medio de un elipsómetro que opera a una longitud de onda de 632.8nm y con un ángulo de inclinación de  $70^{\circ}$  de la marca Gaertner y modelo LSE Stokes. Las constantes ópticas del substrato de silicio que se emplearon para realizar las mediciones son su índice de refracción  $n = 3.882$  y su coeficiente de extinción  $k = 0.019$ .
- Un espectrofotómetro de IR marca Nicolet se empleó para la determinación de los espectros de IR en una región de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Se realizaron 16 barridos en cada muestra y en todos los casos se emplea una pieza de silicio de las mismas características a las del substrato de las películas como referencia.

### **Equipos para realizar la caracterización estructural**

- La morfología superficial de las películas se determinó por medio de un microscopio de fuerza atómica de la marca Veeco y modelo CP Research. Este microscopio se encuentra equipado con un palpador de aguja tip de silicio de  $0.6\mu\text{m}$  y con radio de curvatura de 10 nm.

El análisis de la composición química de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue realizada en un equipo de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los experimentos se llevaron a cabo en condiciones de ultra-alto vacío, (presión base de  $10^{-8}$  Pa). Los espectros de XPS fueron obtenidos usando un analizador hemisférico (SPECS Phoibos 100 MCD-5). Se empleó una fuente de rayos X con un ánodo gemelo (Mg y Al) operada a una potencia constante de 300 W, usando una radiación Mg  $K\alpha$ . Se usó además una energía de 9 eV con una resolución constante de 0.9eV. Se emplearon muestras de referencia constituidas por Au, Ag y Cu para calibrar las energías de enlace usando las líneas Au  $4f_{7/2}$ , Ag  $3d_{5/2}$  y Cu  $2p_{3/2}$  a 84.0, y 932.7 eV, respectivamente.

- Para realizar la caracterización por medio de microscopia electrónica de barrido de las muestras se utilizó un microscopio de la marca Cambridge – Leica, modelo Stereoscan 440, en el se utilizó un voltaje de aceleración de 20 KV para llevar a cabo la caracterización.

### **Equipos para realizar la caracterización eléctrica**

- Para realizar las medidas de corriente vs. voltaje se utilizó un equipo no comercial, que ha sido adaptado para su funcionamiento en la medición de muestras. Este equipo cuenta con una fuente de voltaje el cual proporciona un voltaje en corriente directa en un rango de 100 mV a 100 V y un electrometrómetro con un rango de medición de corriente desde 2 pA hasta 20 mA ambos de la marca Keithley, estos equipos son controlados por una computadora personal, desde la cual se controlan las condiciones de la rampa de voltaje. Para realizar las medidas de capacitancia vs.

voltaje se utilizó un analizador comercial de la marca Keithley modelo 82-DOS que proporciona una señal de prueba de 1 MHz, además de una fuente de voltaje de la misma marca que proporciona un voltaje en corriente directa de hasta  $\pm 100$  V controlado también por una computadora personal.

**CAPÍTULO IV**

**RESULTADOS EXPERIMENTALES Y**

**ANÁLISIS**

## 4.1 Caracterización óptica

### 4.1.1 Elipsometría de una longitud de onda

La Tabla 4.1 muestra los valores medidos de los espesores de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que fueron depositadas con uno, dos y tres ciclos (o pulsos), así como los tiempos invertidos en alcanzar tales grosores. La tasa de depósito se calcula como la razón del espesor de la película entre el tiempo. Se tabulan también los índices de refracción de las películas depositadas. El error asociado con el índice de refracción es el promedio de las desviaciones de cada dato con respecto al valor promedio. Se tomaron al menos tres puntos elegidos al azar sobre la superficie de cada película.

Tabla 4.1 Espesores y tiempo de deposición de películas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ depositadas con uno, dos y tres pulsos.					
Muestra		espesor (Å)	t(seg)	tasa (Å/seg)	índice de refracción
400 °C	3 pulsos	162 ± 20	~15	10.8 ± 1.3	1.6037 ± 0.0127
	2 pulsos	131 ± 8	~10	13.1 ± 1	1.4778 ± 0.0143
	1 pulso	166 ± 12	~5	33.2 ± 2.4	1.1132 ± 0.0148
450 °C	3 pulsos	188 ± 5	~9	21 ± 0.5	1.5935 ± 0.0380
	2 pulsos	156 ± 21	~6	26 ± 3.5	1.4486 ± 0.0727
	1 pulso	236 ± 83	~3	79 ± 28	1.1285 ± 0.0440
500 °C	3 pulsos	248 ± 46	~9	27 ± 5	1.6346 ± 0.0380
	2 pulsos	211 ± 12	~6	35 ± 2	1.6045 ± 0.0441
	1 pulso	162 ± 55	~3	54 ± 18	1.3400 ± 0.0894
550 °C	3 pulsos	308 ± 61	~9	34 ± 7	1.6095 ± 0.0796
	2 pulsos	228 ± 15	~6	38 ± 2.5	1.5259 ± 0.1717
	1 pulso	200 ± 69	~3	67 ± 23	1.3878 ± 0.1933

De acuerdo a la Tabla, la Fig. 4.1 ilustra la tasa de depósito y los índices de refracción en función de la temperatura. En la figura se puede observar en promedio que la tasa de

depósito más alta corresponde a las películas depositadas con un sólo pulso. En la figura se observa también que las películas que fueron depositadas con dos o tres pulsos presentan una tasa de depósito menor, pero que se incrementa casi linealmente con el aumento de la temperatura del sustrato. Las tasas de depósito para aquellas muestras depositadas con dos o tres pulsos poseen un valor de entre 10 y 30 Å/seg, aproximadamente.

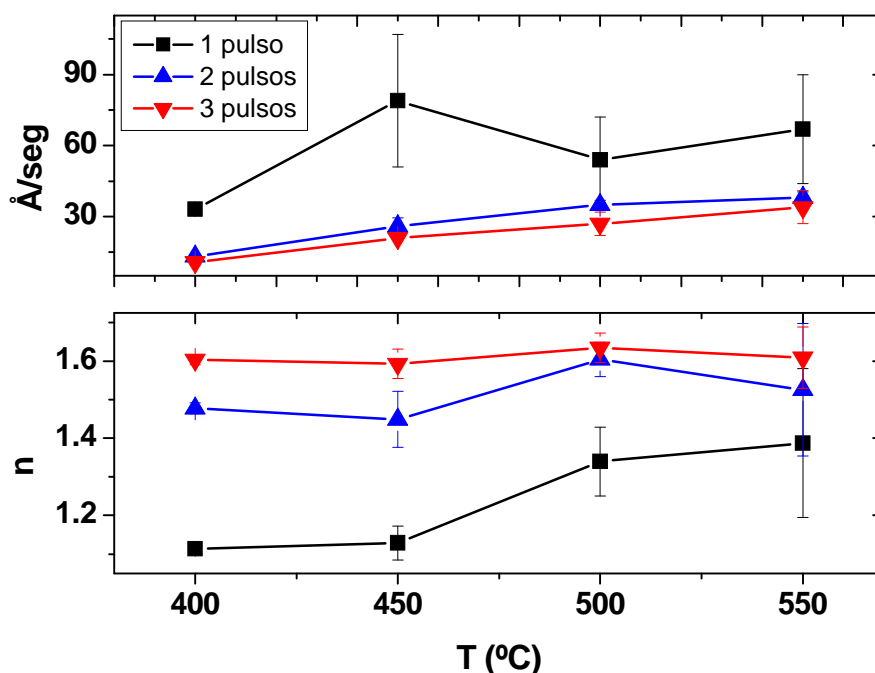


Fig. 4.1 Índice de refracción y tasas de depósito de películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en función de la temperatura de depósito.

Las tasas de depósito de la Fig. 4.1 resultan comparables a las que se presentan en los trabajos previos, [33,42]. Sin embargo, estas resultan altas en comparación con películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizadas mediante alguna variante de la técnica CVD [25,32]. Por ejemplo, esos trabajos se reportan valores del orden de 1.5 Å/seg y 4.5 Å/seg, respectivamente. Se ha mencionado que películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de buena calidad obtenidas con una alta tasa de depósito pueden ser aplicadas como recubrimientos antirreflejantes [16]. En este

trabajo las películas que fueron depositadas con un sólo pulso, pese a que presentan tasas de depósito mayores a  $30 \text{ \AA}/\text{seg}$ , resultan probablemente no homogéneas a través de toda la superficie del sustrato, esto puede inferirse debido a que presentan variaciones muy grandes en el espesor. Se ha reportado que el índice de refracción de 1.66 en películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es un indicador de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con estructura amorfa y de alta calidad [33]. En la Fig. 4.1 se aprecia que el índice de refracción aumenta con el número de pulsos que se aplican para la síntesis de la película. Esto es la densidad de las películas se ve incrementada con el número de pulsos que se aplican [43]. Los índices de refracción de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas con tres pulsos resultaron casi independientes de la temperatura de depósito y cercanos al valor de 1.66. Las películas que se depositan con dos o un pulso muestran índices de refracción inferiores. Es probable que en estos casos las películas tengan una estructura porosa.

De aquí se puede decir que el número de pulsos principalmente, así como la temperatura de depósito, juegan un papel muy importante para sintetizar películas de óxido de aluminio con buena densidad. Es decir para obtener películas de óxido de aluminio con una buena homogeneidad y densidad. Es posible decir que el tiempo que se requiere para lograr películas con buena calidad es del orden de 15 segundos a temperaturas de sustrato de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , y alrededor de 9 segundos a temperaturas de 450 a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , considerando aquéllas depositadas con tres pulsos como las que presentan las mejores características en cuanto a homogeneidad y densidad.



### 4.1.2 Espectroscopia infrarroja

Las Figs. 4.2 a 4.4 presentan los espectros de infrarrojo para las películas de óxido de aluminio que fueron depositadas a las diferentes temperaturas con uno, dos y tres pulsos, respectivamente.

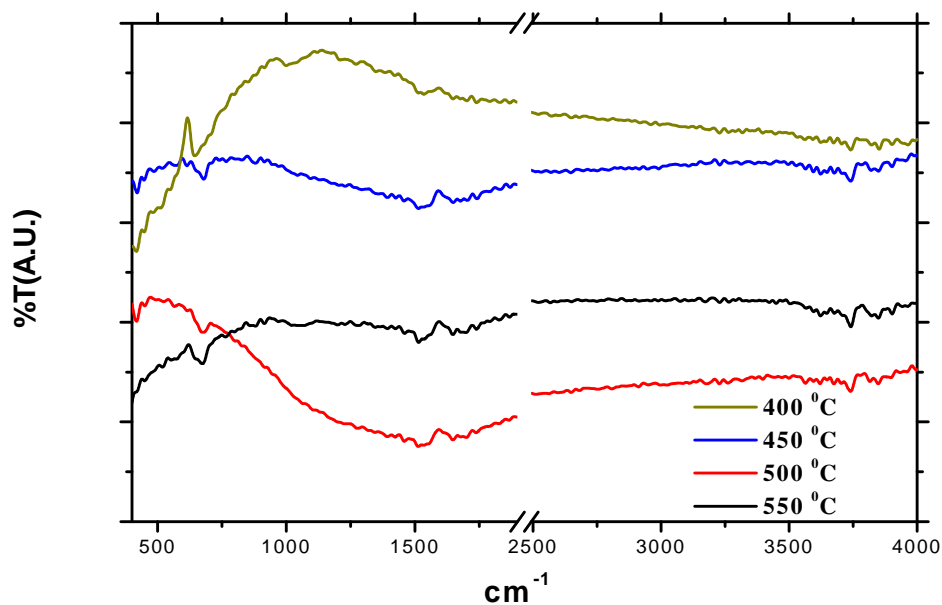


Fig. 4.2 Espectro infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas con un pulso en un rango de temperaturas de 400 a 550 °C

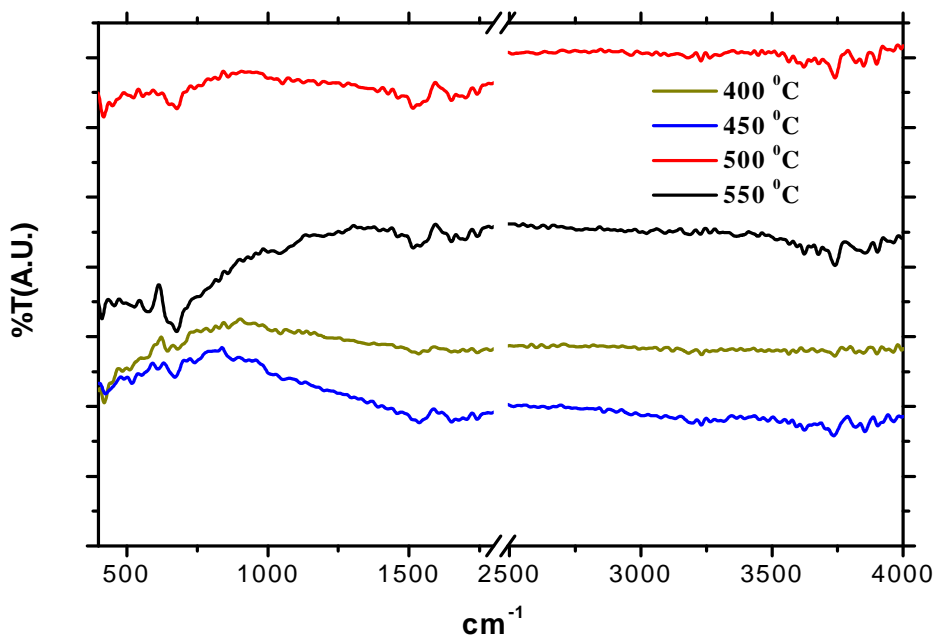


Fig. 4.3 Espectro infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas con dos pulsos en un rango de temperaturas de 400 a 550 °C.

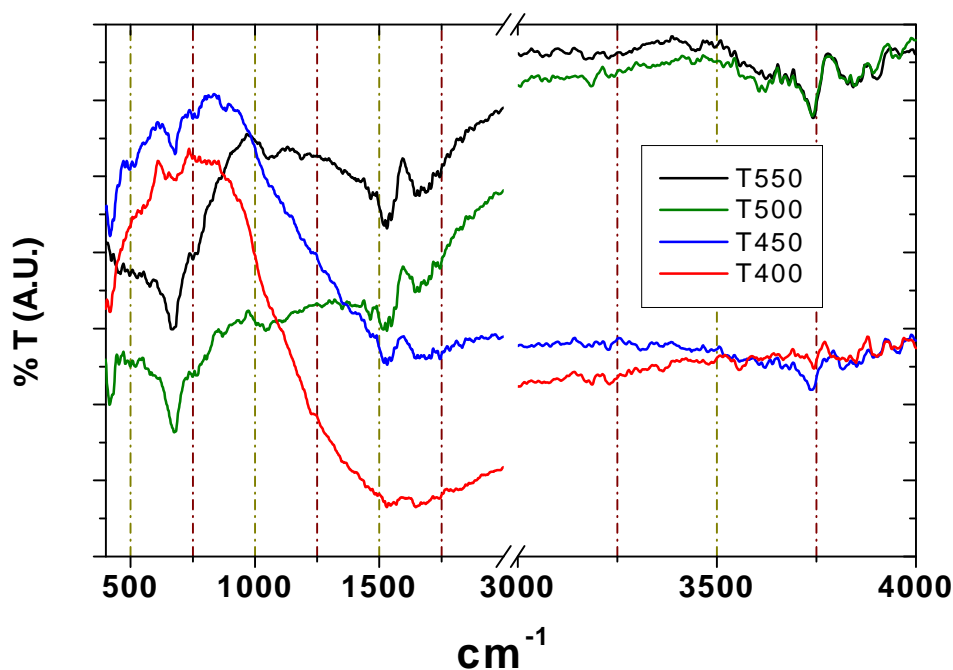


Fig. 4.4 Espectro infrarrojo de películas de óxido de aluminio depositadas con tres pulsos en un rango de temperaturas de 400 a 550 °C

Se observa en los espectros que las películas presentan una banda centrada cerca de los 700  $\text{cm}^{-1}$ , debida a enlaces O-Al-O ó Al-O [34]. Esta banda tiene baja intensidad en los espectros correspondientes a los depósitos sintetizados con un sólo pulso. Esto es debido probablemente al reducido espesor que las películas tienen cuando se depositan bajo esa condición. En las películas depositadas con dos y tres pulsos dicha banda se presenta con una mayor intensidad. Se observa también en los espectros una banda ubicada cerca de los 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda es asociada a la existencia de enlaces del tipo Si-O. Como ha sido reportado, el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), se forma rápidamente sobre el substrato de silicio debido a la oxidación de este [44]. La formación de  $\text{SiO}_2$  ocurre a pesar de emplear tiempos cortos de deposición. El empleo de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), como gas de arrastre, tiene el propósito de inhibir en cierto grado el crecimiento de  $\text{SiO}_2$ , lo cual al parecer no se consigue de manera eficiente. La banda de  $\text{SiO}_2$  se aprecia de una manera un poco más intensa en las películas depositadas con tres pulsos.

Adicionalmente es posible identificar algunas bandas en la región de entre 1380 a los 2400  $\text{cm}^{-1}$ , centrada comúnmente en los 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda comúnmente es asociada a residuos de carbono, producto de los materiales fuente empleados para la síntesis de las películas [45].

Adicionalmente, se observan algunas bandas en la región cercana a los 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas son más intensas en las películas depositadas con tres pulsos. Estas bandas han sido asignadas a la presencia de enlaces del tipo  $-\text{OH}$ , [45]. La existencia de estas bandas puede ser un indicativo de la presencia de porosidad en las películas [46]. Al parecer esta es la situación que se presenta en las películas depositadas puesto que los valores del índice no son demasiado altos o cercanos al valor de 1.66, indicando que las películas fuesen muy densas.

## **4.2 Caracterización estructural**

### **4.2.1 Microscopia de Fuerza Atómica**

La caracterización por microscopia de fuerza atómica fue realizada en todas las películas depositadas con uno, dos y tres pulsos a temperaturas de 450, 500 y 550  $^{\circ}\text{C}$ . Las Figs. 4.5 a 4.7 muestran la morfología característica de las películas depositadas con tres pulsos. Tendencias similares son observadas en las depositadas con dos y un pulso.

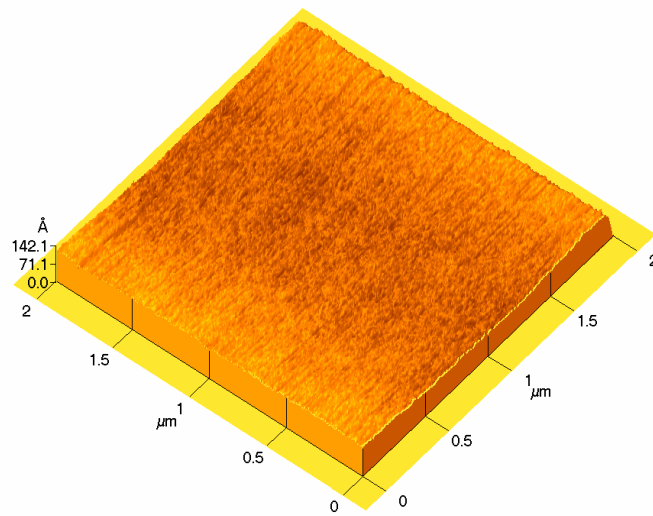


Fig. 4.5 Imagen de microscopia de fuerza atómica de la superficie de una película de óxido de aluminio depositada a 450 °C con tres pulsos.

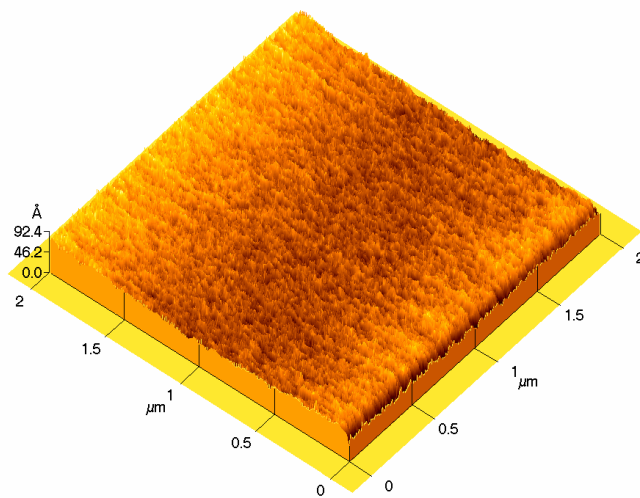


Fig. 4.6 Imagen de microscopia de fuerza atómica de la superficie de una película de óxido de aluminio depositada a 500 °C con tres pulsos.

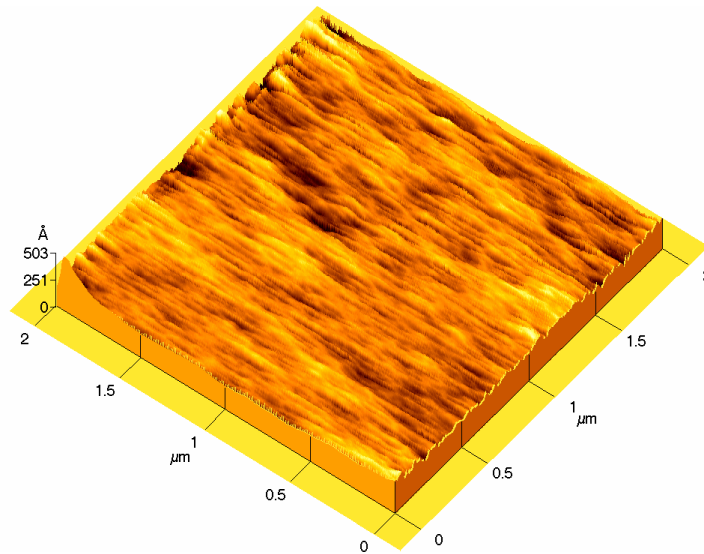


Fig. 4.7 Imagen de microscopia de fuerza atómica de la superficie de una película de óxido de aluminio depositada a 550 °C con tres pulsos.

El gráfico de la rugosidad raíz cuadrática media de la superficie de las películas se muestra en la Fig. 4.8. Las películas que fueron depositadas a 500 °C presentan en general las rugosidades más bajas. Las rugosidades en este caso resultaron alrededor de los 10 Å. Una característica deseable en este tipo de películas es la búsqueda de las condiciones que den lugar a una baja rugosidad en ellas para sus aplicaciones en la microelectrónica [47].

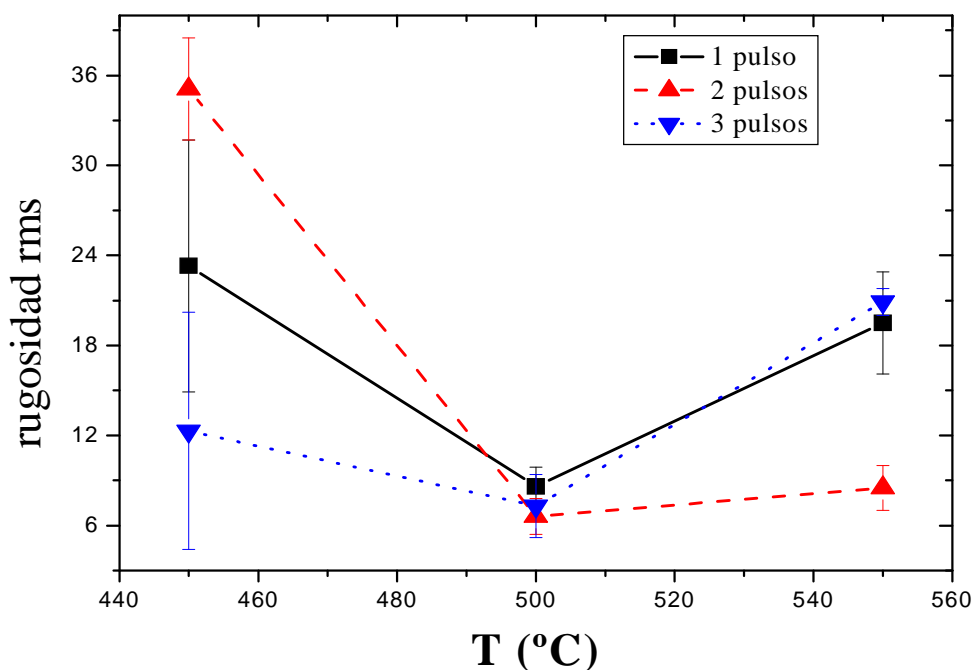


Fig. 4.8 Rugosidad rms de las muestras en función de la temperatura del sustrato y el número de pulsos.

#### 4.2.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido fue realizada en dos muestras del conjunto de películas depositadas. En las Figs. 4.9 y 4.10 se presentan las imágenes vistas en sección transversal de películas que fueron depositadas a 450 y 550 °C con tres pulsos. Debido a la naturaleza de esta caracterización, la preparación de las muestras y la metodología empleada deben ser de gran cuidado, ya que la obtención de imágenes transversales de una muestra puede resultar muy problemático. Sin embargo, las imágenes que se presentan a continuación ayudan a conocer relativamente el estado superficial de las muestras. La Fig. 4.9 muestra que el espesor de la película es del orden de 40 a 50 nm. Algo semejante puede observarse para la depositada con tres pulsos a 550 °C, Fig. 4.10. Mediante elipsometría se determinaron espesores del orden

de 20 a 30 nm, por lo tanto, en general el valor que se observa mediante MEB no está muy alejado respecto de aquél.



Fig. 4.9 Imagen transversal de MEB de una muestra depositada a  $450^{\circ}\text{C}$  con tres pulsos

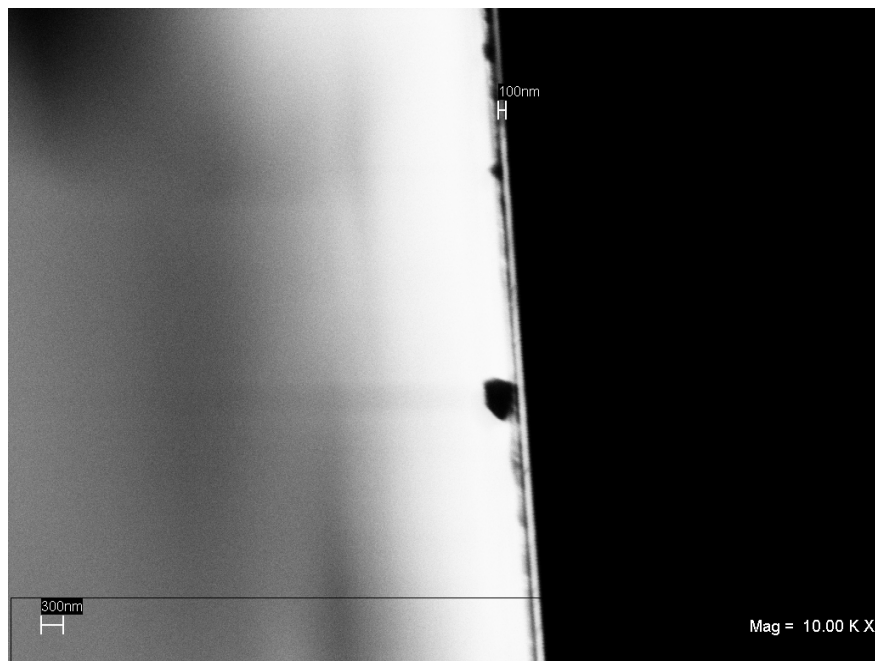


Fig. 4.10 Imagen transversal de MEB de una muestra depositada a  $550^{\circ}\text{C}$  con 3 pulsos.

### 4.2.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las Figs. 4.11 a 4.13 muestran los perfiles de la estimación de la composición química de las películas de óxido de aluminio realizada por medio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, (XPS). Se eligió un pequeño grupo de muestras del conjunto de las depositadas. Se eligieron muestras depositadas a 500 y 550 °C con tres y dos pulsos. La Fig. 4.11 corresponde a una película depositada a 500 °C con tres pulsos. En ella se puede advertir la presencia de aluminio y oxígeno en concentraciones que corresponden al 60 y 40 %, respectivamente. Con esta información se puede decir que las películas poseen una estequiometría cercana a la del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, se aprecia que existe además la presencia de carbono cercano a la superficie de la película, este hecho ya ha sido reportado en otros trabajos similares a este [48]. Este es debido a que muy probablemente no hay una descomposición completa de los reactivos empleados en la síntesis de las películas. Este carbono observado es muy probablemente el que se aprecia en algunos de los enlaces que fueron observados por espectroscopia infrarroja. Los perfiles no muestran la presencia de nitrógeno en ningún sitio de las películas.



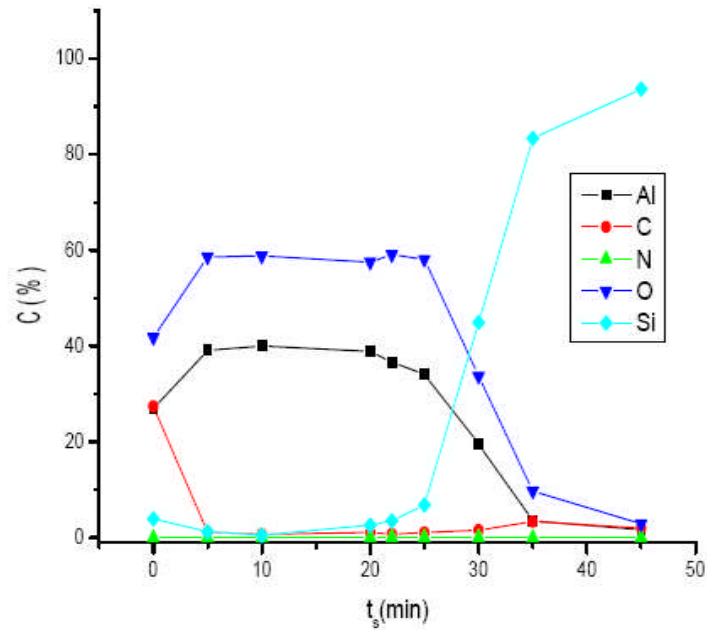


Fig. 4.11 Grafico de la concentración elemental en función del tiempo, de una muestra depositada a 500 °C con tres pulsos.

La Figs. 4.12 y 4.13 presentan los perfiles de concentración de una película depositada a 500 °C con dos pulsos y de otra depositada a 550 °C con tres pulsos, respectivamente. Se observan características similares a las observadas en la muestra depositada a 500 °C con tres pulsos, excepto que el perfil de la Fig. 4.12 tiene un espesor cercano a la mitad. Mediante este análisis es posible concluir que la estequiometría de las películas de óxido de aluminio depositadas bajo las diferentes condiciones experimentales es cercana a la estequiometría ideal esperada.

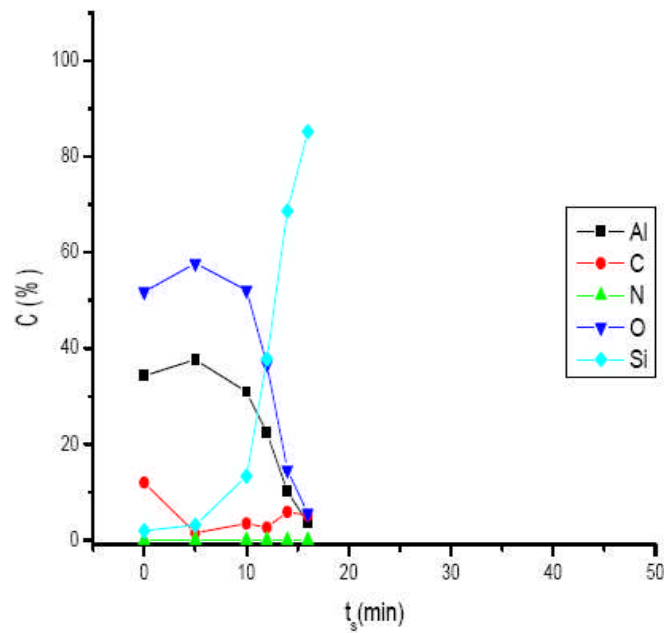


Fig. 4.12 Grafico de la concentración elemental en función del tiempo, de una muestra depositada a 500 °C con dos pulsos.

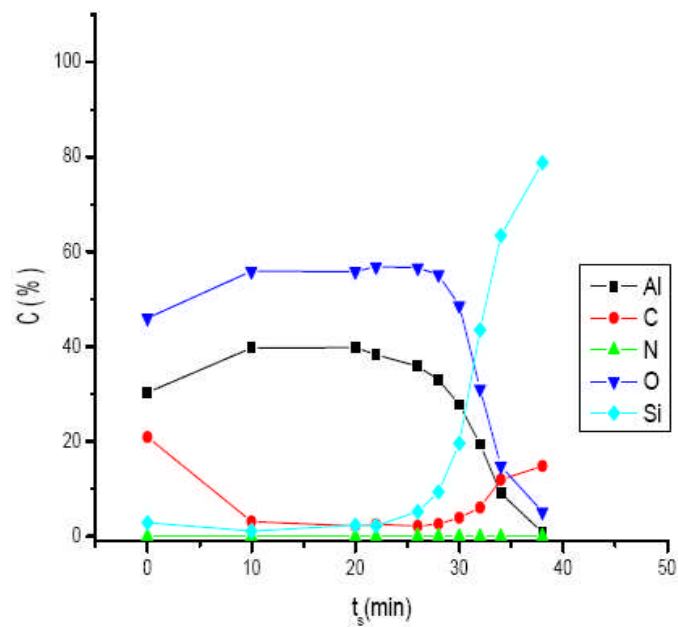


Fig. 4.13 Grafico de la concentración elemental en función del tiempo, de una muestra depositada a 550 °C con tres pulsos.

### 4.3 Caracterización eléctrica

Se presenta a continuación la caracterización eléctrica, medidas de corriente y capacitancia contra voltaje de las películas de óxido de aluminio depositadas con las diferentes condiciones experimentales.

#### 4.3.1 Corriente-Voltaje (I-V)

Las Figs. 4.14 a 4.16 muestran curvas características de I-V de películas depositadas a 450 °C con tres, dos y un pulso, respectivamente. Las curvas se grafican como densidad de corriente en el eje vertical y campo eléctrico en el eje horizontal, respectivamente. Esto resulta mediante la normalización de la corriente al área del capacitor y del voltaje al espesor de la película, respectivamente.

La Fig. 4.14 muestra que a campos eléctricos bajos, menores a ~1 MV/cm, se tiene una inyección prematura de carga, para después presentar rompimiento dieléctrico. Este rompimiento dieléctrico se visualiza como un incremento abrupto de la densidad de corriente. La inyección prematura de carga no es del todo clara, pero puede estar asociada a interfases no planares que dan lugar a regiones de alto campo, ocasionando un incremento en la inyección, [49].

La Fig. 4.15 ilustra el comportamiento característico de una muestra depositada a 450 °C con dos pulsos. En la Fig. se puede observar que por debajo de ~1 MV/cm, se observa la corriente de desplazamiento, asociada con la rampa de voltaje aplicada,

$I = C \frac{dV}{dt}$ . Posteriormente se observa una inyección prematura de carga.

La Fig. 4.16 muestra lo referente a una película depositada a 450 °C con un pulso. A diferencia de los comportamientos observados en las Figs. 4.14 y 4.15, las películas depositadas con un solo pulso poseen una integridad eléctrica muy pobre, ya que existe una inyección de carga prácticamente desde el inicio de la aplicación de la rampa. La Tabla 4.2 resume las características eléctricas de las mejores películas depositadas.

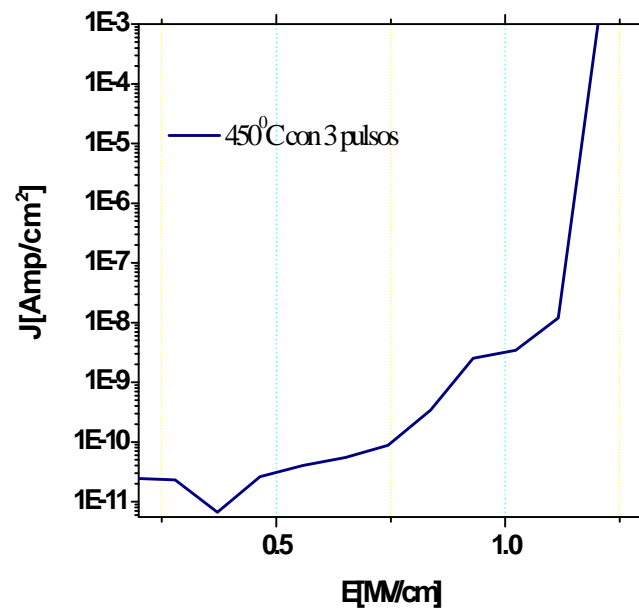


Fig. 4.14 Rampa característica de I vs. V para una película depositada con tres pulsos a 450 °C.

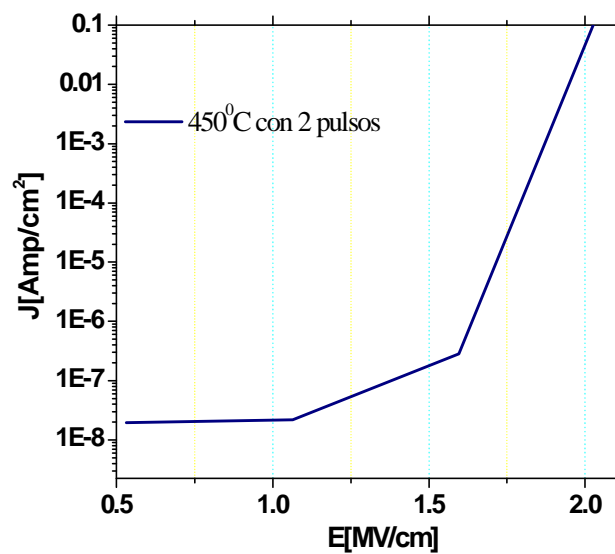


Fig. 4.15 Rampa característica de I vs. V para una película depositada con dos pulsos a 450 °C.

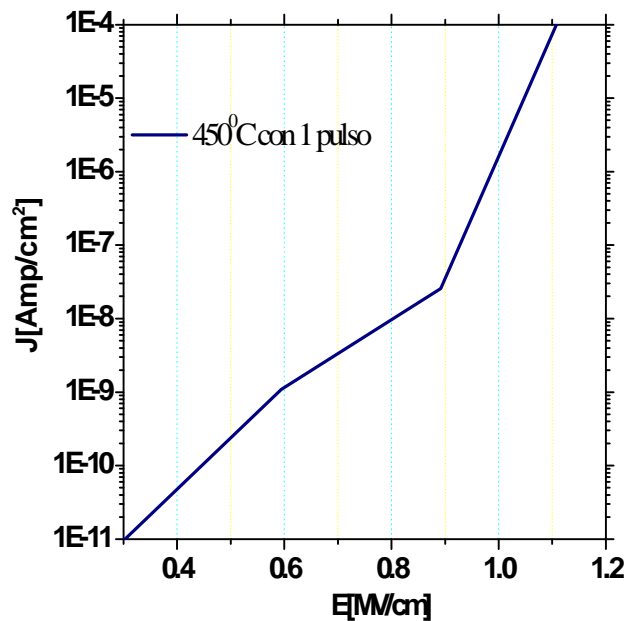


Fig. 4.16 Rampa característica de I vs. V para una película depositada con un pulso a 450 °C.

Las películas depositadas a 500 °C con uno, dos y tres pulsos resultan con una integridad eléctrica muy similar a las películas depositadas a 450 °C, presentando una inyección prematura de carga.

Las Figs. 4.17 y 4.18 muestran curvas características del óxido de aluminio depositado a 550 °C con tres y dos pulsos, respectivamente. La característica observada en la Fig. 4.17 muestra que la corriente de desplazamiento se extiende hasta campos ligeramente arriba de los 2 MV/cm, seguido de atrapamiento de carga, esto es evidenciado por el hombro que se extiende hasta cerca de los 4 MV/cm, y finalmente se observa el rompimiento dieléctrico. Por otro lado, la Fig. 4.18 muestra el comportamiento de una muestra depositada a 550 °C con dos pulsos, en esta muestra se puede observar que la integridad eléctrica de este óxido es nuevamente pobre, pues existe una inyección prematura de carga.

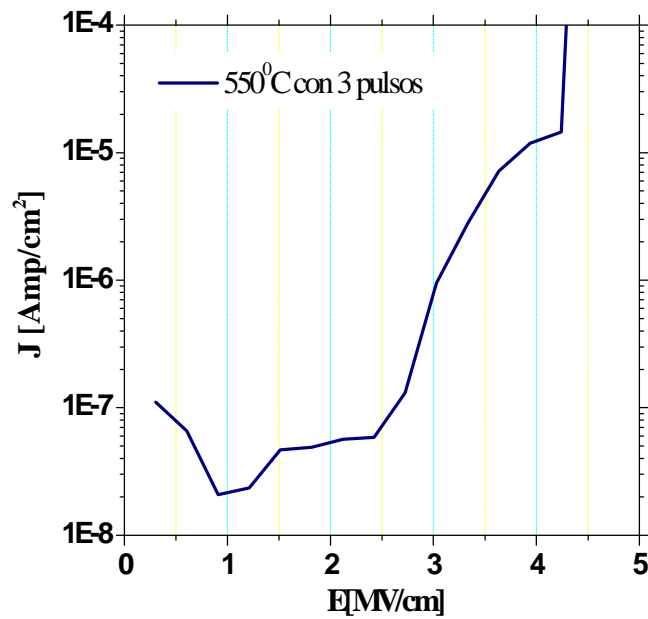


Fig. 4.17 Rampa característica de I vs. V para una película depositada con tres pulsos a  $550^\circ\text{C}$ .

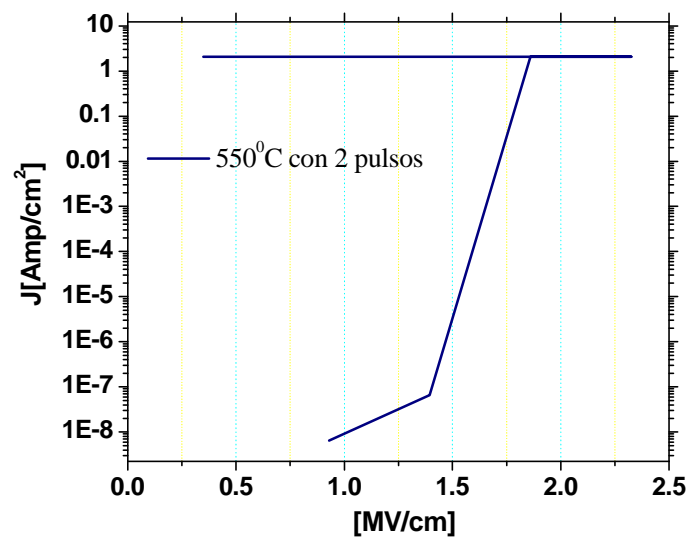


Fig. 4.18 Rampa característica de I vs. V para una película depositada con dos pulsos a  $550^\circ\text{C}$ .

De lo anterior se puede concluir que las muestras depositadas con tres pulsos y a  $550^\circ\text{C}$ , presentan una mejor característica I-V, pues el rompimiento dieléctrico se observa a

valores más altos de campo eléctrico ( $\sim 4\text{MV/cm}$ ). Por otro lado, la característica I-V en el resto de las películas es de menor calidad ya que se observa en general una inyección prematura de carga. Por ejemplo, las películas depositadas con  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  con tres pulsos pueden soportar en promedio campos eléctricos del orden de  $\sim 1\text{MV/cm}$ , mientras que las películas depositadas con dos pulsos a temperatura de  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  pueden soportar campos inferiores a  $\sim 2\text{MV/cm}$ , antes de observar su rompimiento dieléctrico. Un resumen de estas características se presenta en la Tabla 4.2

#### 4.3.2 Capacitancia vs. Voltaje (C – V)

Las Figs. 4.19 y 4.20 muestran el comportamiento característico de capacitancia vs. voltaje de las películas de óxido de aluminio que fueron depositadas con la diferentes condiciones. A manera de ilustración se eligen aquéllas muestras sintetizadas a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  con tres y dos pulsos respectivamente.

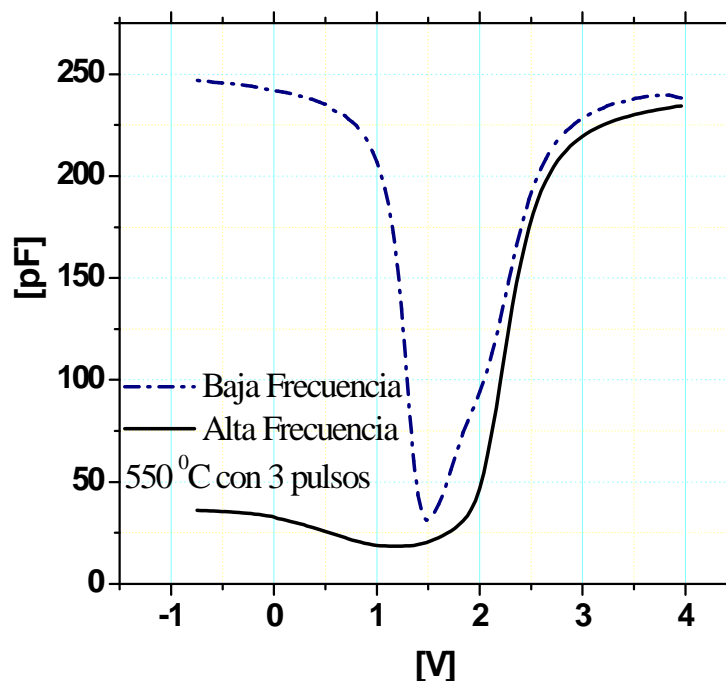


Fig. 4.19 Curvas de C – V en alta frecuencia (negro) y baja frecuencia (azul) para una estructura MOS formada con una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizada a  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  con tres pulsos.

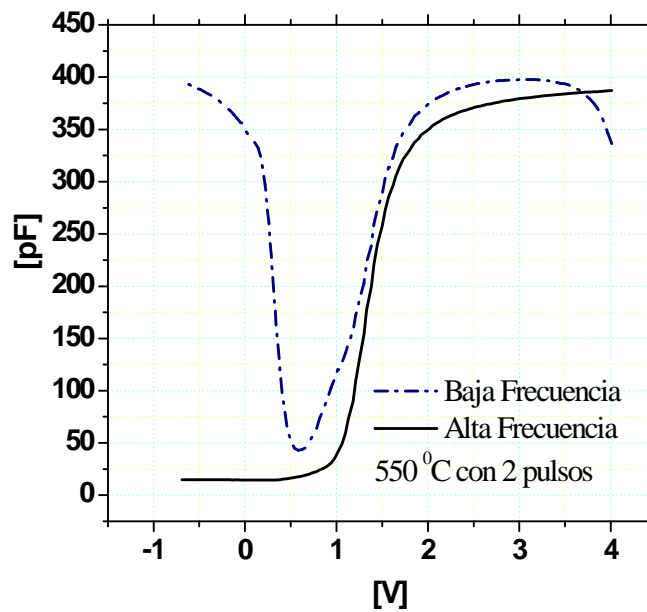


Fig. 4.20 Curvas de C – V en alta frecuencia (negro) y baja frecuencia (azul) para una estructura MOS formada con una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizada a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  con dos pulsos.

La constante dieléctrica de las películas fue calculada a partir de las curvas de C – V. La constante dieléctrica se determinó a partir del valor de la capacitancia en la región de acumulación y la expresión para la capacitancia para un capacitor de placas paralelas;

$$C = \frac{\kappa\epsilon_0 A}{d}. \text{ Los valores de estas constantes resultan entre 8 y 9. La Fig. 4.21 ilustra el}$$

comportamiento de la constante dieléctrica de un conjunto de muestras representativas.

Los valores de la constante dieléctrica que se han obtenido en el presente trabajo de investigación resultaron ligeramente superiores que aquéllos que se reportaron en los trabajos previos, ( $\sim 7.9$ ) [33].



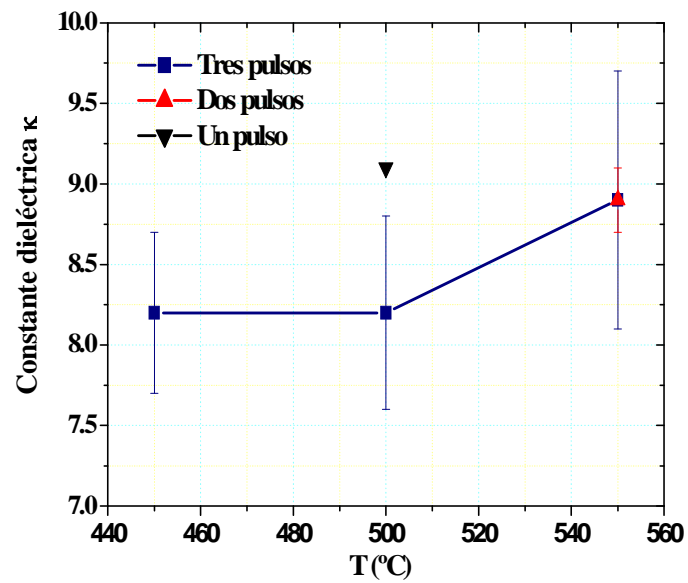


Fig. 4.21 Constante dieléctrica  $\kappa$  en función de la temperatura de depósito para uno, dos y tres pulsos.

Mediante las curvas de C-V en alta y baja frecuencia se puede extraer el gráfico de la densidad de estados de interfaz en función del ancho de banda prohibida del silicio.

La densidad de estados de interfaz a la mitad de la banda prohibida resulta del orden de  $10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$  para las películas depositadas a 550 °C. Gráficos representativos de la densidad de estados se muestran en las Figs. 4.22 y 4.23 y se resumen en la Tabla 4.2.

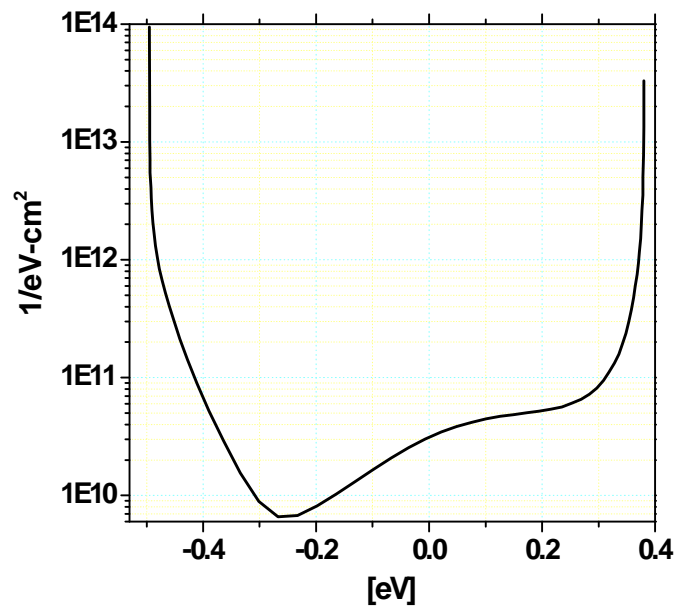


Fig. 4.22 Curva de densidad de estados de interfaz para una estructura MOS formada con una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizada a  $550^\circ\text{C}$  con tres pulsos.

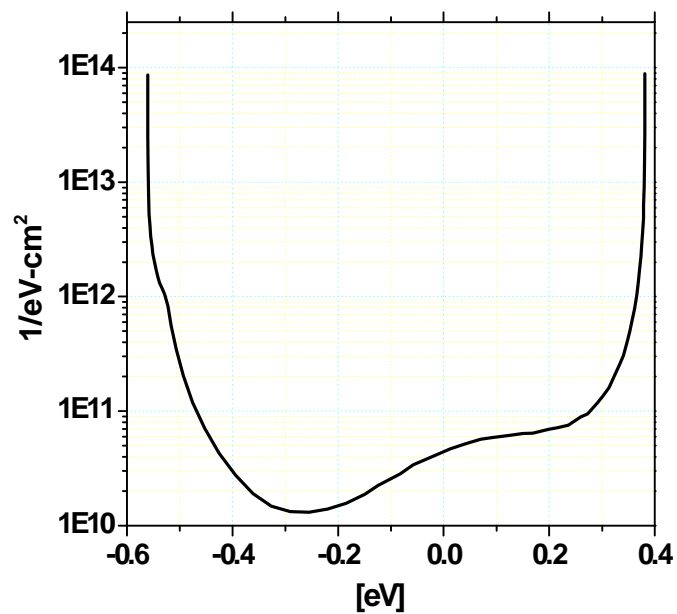


Fig. 4.23 Curva de densidad de estados de interfaz para una estructura MOS formada con una película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizada a  $550^\circ\text{C}$  con dos pulsos.

La densidad de estados es aproximadamente de un orden de magnitud menor que aquéllos que se reportan en los trabajos precedentes a este, (del orden de  $10^{11}$ ) [31].

Estos resultados sugieren que se las películas sintetizadas en este trabajo poseen una alta calidad de la interfaz, probablemente asociada a la presencia de la capa de  $\text{SiO}_2$  y también a la influencia que tiene el hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) durante la síntesis de las mismas. El empleo de una fuente de nitrógeno durante la deposición de películas delgadas de materiales de alta constante dieléctrica ha sido ya observado en algunos materiales como óxido de itrio [14] y el óxido de hafnio [50].

La Fig. 4.24 ilustra el comportamiento general de los estados de interfaz de las muestras depositadas en un rango de temperatura de 450 a 550  $^{\circ}\text{C}$  con tres, dos y un pulso.

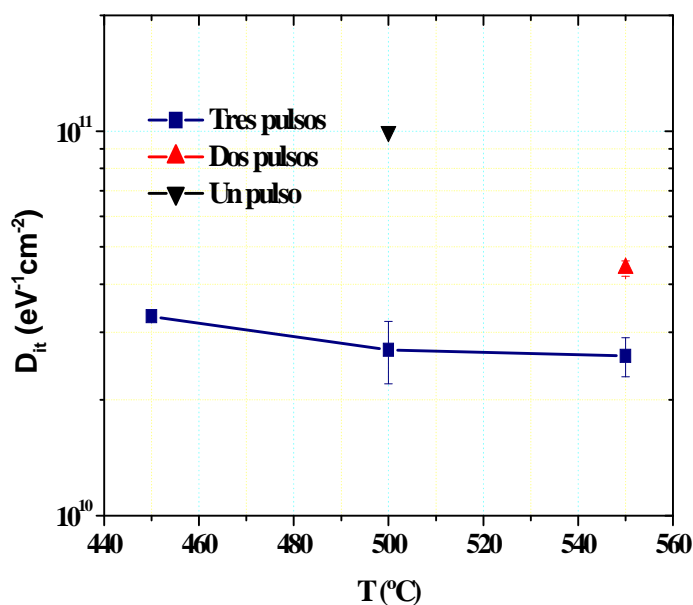


Fig. 4.24 Densidad de estados de interfaz en función de la temperatura de depósito para uno, dos y tres pulsos.

Como ya fue mencionado, los resultados de la caracterización eléctrica sugieren que muy probablemente la capa de SiO<sub>2</sub> que se encuentra entre el sustrato y la película de óxido de aluminio juega un papel importante. Es probable que gracias a esta fina capa sea posible obtener altos valores efectivos de la constante dieléctrica y una baja densidad de estados de interfaz, conservando los espesores bajos (entre 20 y 30 nm) de la película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para valorar la presencia de la fina capa de SiO<sub>2</sub> se realiza el siguiente análisis: los espesores de las películas de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, expresados respectivamente como d<sub>1</sub> y d<sub>2</sub>, son calculados de acuerdo a la relación que resulta de la capacitancia en serie entre las

capas de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta relación es  $\frac{d}{\kappa} = \frac{d_1}{\kappa_1} + \frac{d_2}{\kappa_2}$  donde d = (d<sub>1</sub> + d<sub>2</sub>) es el espesor

total de las películas. El espesor d fue experimentalmente calculado por medio de elipsometría. En la relación anterior  $\kappa$  es la constante dieléctrica efectiva, la cual también fue calculada experimentalmente. Para realizar este análisis hemos asumido que la capa de dióxido de silicio tiene una constante dieléctrica de 3.9 ( $\kappa_1$ ), y para el caso de la constante dieléctrica del óxido de aluminio, pese a que se han reportado valores muy variados, recientes investigaciones [13,31] colocan a esta constante con valores cercanos a  $\approx 10$  ( $\kappa_2$ ). Tomando en cuenta esta información es posible entonces conocer con facilidad los valores de d<sub>1</sub> y d<sub>2</sub>. La Tabla 4.2 muestra el cálculo de los espesores de las películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> respectivamente. De los resultados que se obtienen de este análisis se puede observar que entre más delgada es la capa de SiO<sub>2</sub> mayor es la densidad de estados de interfaz. Estos resultados sugieren que una capa muy delgada de SiO<sub>2</sub> quizá comienza a perder sus excelentes propiedades de pasivación sobre el silicio [51, 52].

Es sabido que las propiedades del dióxido de silicio usualmente se pierden cuando su espesor es de apenas algunas capas atómicas. Estos resultados se muestran en la Fig. 4.25, en donde a espesores muy bajos del SiO<sub>2</sub> la densidad de estados se incrementa. Además, el valor efectivo de la constante dieléctrica se ve incrementado cuando la capa de SiO<sub>2</sub> se reduce, este resultado se pone de manifiesto cuando se grafica la relación  $\frac{d_2}{d_1}$  en función del valor efectivo de la constante dieléctrica, lo cual es posible observar en el inset de la Fig. 4.25.

Tabla 4.2 Resumen de la caracterización eléctrica.							
$T(^{\circ}C)$	$\kappa$	$d(\text{Å})$	$d_1(\text{Å})$	$d_2(\text{Å})$	$D_{it}(eV^{-1}cm^{-2})$	$\frac{d_2}{d_1}$	$E(\frac{MV}{cm})$
<b>Tres pulsos</b>							
<b>450</b>	$8.2 \pm 0.5$	202	28	174	$(3.3 \pm 0.1) \times 10^{10}$	6.2	$\leq 0.9$
<b>500</b>	$8.2 \pm 0.6$	289	41	248	$(2.7 \pm 0.5) \times 10^{10}$	6.0	$\leq 2$
<b>550</b>	$8.9 \pm 0.8$	307	24	283	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^{10}$	11.8	$\leq 4$
<b>Dos pulsos</b>							
<b>550</b>	$8.9 \pm 0.8$	201	16	185	$(4.4 \pm 0.2) \times 10^{10}$	11.6	--
<b>Un pulso</b>							
<b>500</b>	9.1	146	10	136	$1 \times 10^{11}$	13.6	--

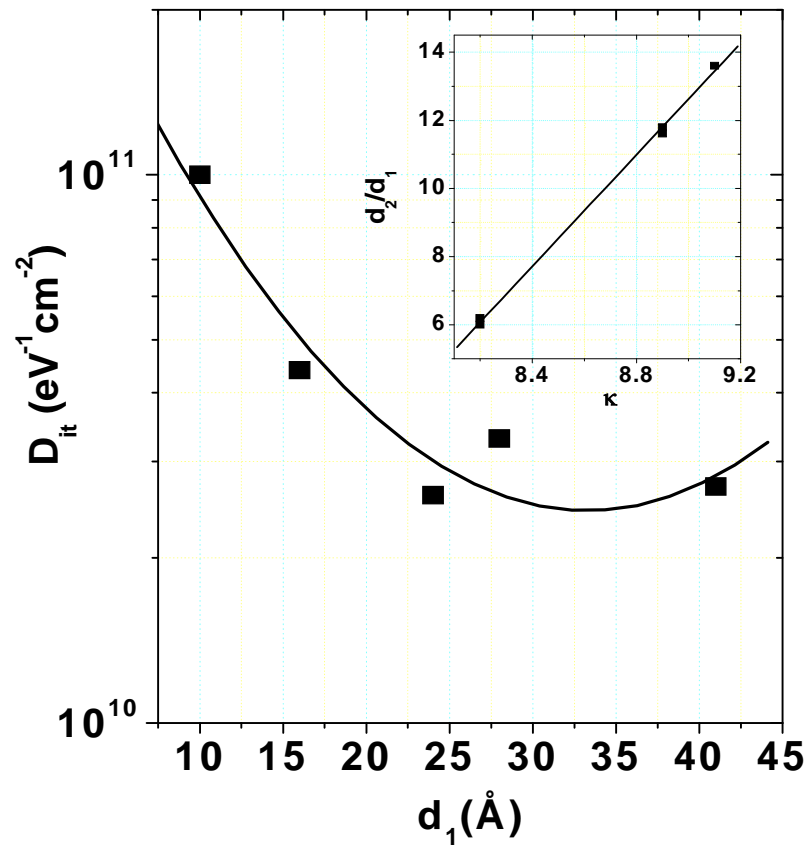


Fig. 4.25 Densidad de estados de interfaz en función del espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$ . En el interior se muestra la variación de la constante dieléctrica en función de la relación  $d_1/d_2$ .

Recapitulando, se puede decir que la interfaz de  $\text{SiO}_2$  tiene un papel muy importante, debido a que la combinación de esta capa (de  $\text{SiO}_2$ ) bajo la película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puede proporcionar una alta constante dieléctrica con una densidad de estados de interfaz baja, cercana a la que presenta el propio  $\text{SiO}_2$  de alta calidad [53].

CAPÍTULO V  
CONCLUSIONES

## Conclusiones

Del presente trabajo se pueden dar las siguientes conclusiones:

- Películas de óxido de aluminio de buena calidad con espesores de hasta  $\sim 300 \text{ \AA}$  fueron obtenidas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. La implementación de pulsos para el depósito hizo posible tener un mejor control del crecimiento de las películas.
- La adición de un aerosol secundario de  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$  durante la deposición permite obtener películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  las con una buena calidad óptica, estructural y eléctrica.
- Las películas depositadas con tres pulsos resultaron con la más alta densidad, presentando índices de refracción cercanos a 1.6 y tasas de depósito de hasta  $34 \text{ \AA/seg}$ .
- Las películas se obtuvieron con una composición de oxígeno y aluminio cercana a la ideal ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), y con la presencia de carbono, debido posiblemente a una descomposición incompleta de los materiales fuente empleados.
- La rugosidad de las películas depende de la temperatura de depósito. Las películas depositadas a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  presentan el valor más bajo de rugosidad ( $\sim 7.5 \text{ \AA}$ ).



- La presencia del SiO<sub>2</sub> en la interfaz con el substrato de silicio, determinado por espectroscopia infrarroja, tiene cierta influencia en las propiedades eléctricas de las películas depositadas.
- Las películas presentan valores de la constante dieléctrica del orden de 8, con una densidad de estados de interfaz de  $\sim 10^{10}$  eV<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> a la mitad de la banda prohibida del silicio. Además, aquellas películas depositadas a 550 °C con tres pulsos soportan campos eléctricos del orden de  $\sim 4$  MV/cm.

CAPÍTULO VI  
TRABAJO A FUTURO

Con la finalidad de dar seguimiento al presente trabajo de investigación se sugieren realizar las siguientes actividades:

1. En base a los resultados que se han expuesto, realizar una investigación más profunda acerca del papel que desempeña la fina capa de dióxido de silicio y sus efectos que este tiene desde el punto de vista eléctrico.
2. Realizar un a investigación similar empleando el resto de las concentraciones que se emplearon en los trabajos que precedieron a este, para indagar en las posibles mejoras de sus características ópticas, estructurales y eléctricas que estas presenten.
3. Tomando en cuenta las conclusiones y el desarrollo del tema de esta investigación intentar explicar el efecto real que esta teniendo el uso de nitrógeno, tanto en su faceta de gas de arrastre así como su asistencia en la solución 1:1 de 1 H<sub>2</sub>O : 1NH<sub>4</sub>OH.
4. Investigar nuevas las propiedades que este mismo material puede presentar conservando sus espesores de ~20 a 30 nm, así como su baja rugosidad.
5. Implementar el sistema de pulsaciones para otros materiales, con la finalidad de observar si el efecto favorable, de disminución de espesores (cada día más exigido por la industria microelectrónica), que se presento en este caso puede ampliarse a éstos.

**BIBLIOGRAFÍA**

[1] **A. Través A. Dimoulas, N. Boukos, K. Argyropoulos, G. Vellianitis.**

Journal of Applied Physics, 90, 4224, (2001).

[2] **A. C. Adams, F. B. Alexander, C. D. Capio and T. E. Smith.**

Solid State Technology Vol. 128 No. 7(1983)

[3] **S. A. Campbell, H. S. Kim**

IBM J. Res. Develop. Vol. 43 No. 3 May. 1999

[4] **C. Durand, C. Dubourdeiu, H. Roussel**

Journal of Applied Physics, Vol. 96, No. 3, (2004)

[5] **Shun-ichiro Ohmi, Chihiro Kobayashi, Koji Aizawa**

“High Quality Ultrathin  $\text{La}_2\text{O}_3$  for High-k Gate Insulator”

Tokio institute of technology

[6] **M.D. Groner, J.W. Elam, F.H. Fabreguette, S.M. George**

Thin Solid Films 413 (2002) 186-197

[7] **M. V. Cabañas, C. V. Ragel**

Solid State Ionics 101-103 (1997) 191-195.

[8] **G. H. Shi, X. B. Lu, X. K. Kong and Z. G. Liu**

Journal of Physics D: Applied Physics 38 (2005) 442–446

[9] **D. H. Kuo, W. R. Chen**

Thin Solid Films 497 (2006) 65-71

[10] **H. Y. Yu, M. F. Li**

Applied Physics Letters Volume 81, number 2 (2002)

[11] **Y-M. GAO, P. WU**

Journal of Solid State Chemistry (1991) 228-233

- [12] **X. Multone, C.N. Borca, P. Hoffmann.**  
Thin Solid Films (2007), DOI: 10.1016/j.tsf.2006.11.163
- [13] **M. Voigt, M. Sokolowski**  
Materials Science and Engineering B 109 (2004) 99-103
- [14] **G. Alarcón, M.A. Aguilar, C. Falcony, M. García**  
Journal Vacuum Science and Technology A 1873-1877, (2006).
- [15] **H. Guo, W. Zhang, L. Lou.**  
Thin Solid Films, 458 (2004) 274 – 280.
- [16] **Elin Hammarberg, Arne Roos**  
Thin Solid Films 442 (2003) 222-226
- [17] **Y-M. GAO, P. WU, K. DWIGHT.**  
Journal of Solid State Chemistry 90 (1991) 228-233
- [18] **J. Kow, M. Hong, K. L. Queeney.**  
Journal of Applied Physics, Vol. 89, No. 7, (2001).
- [19] **M. Aguilar-Frutis, M. García, C. Falcony**  
Applied Physics Letters Volume 72, Number 14 (1998) 1700-1702
- [20] **M. Aguilar-Frutis, M. García, Ciro Falcony**  
Thin Solid Films 389 (2001) 200-206
- [21] **Dong-Pyo Kim, Ji-Won Yeo**  
Thin Solid films 459 (2004) 122-126
- [22] **Z.W. Zhao, B.K. Tay, G.Q. Yu**  
Thin Solid Films 447 (2004) 14-19
- [23] **L. Gan, R.D. Gomez, A. Castillo, P.J. Powell.**  
Thin Solid Films 415 (2002) 219-223

- [24] **Zheng Chen N.Q. Wu, J. Singh**  
Thin Solid Films 443 (2003) 46-52
- [25] **A. Roy Chowdhuri, C.G. Takoudis**  
Thin Solid Films 446 (2004) 155-159
- [26] **P. Katiyar, C. Jin, R.J. Narayan**  
Acta Materialia 53 (2005) 2617-2622
- [27] **S. S. Kale, K.R. Jadhav, P.S. Patil**  
Material Letters 59 (2005) 3007-3009
- [28] **Yoh-Ichiro Ogita, Shinshi Iehara**  
Thin Solid Films 430 (2003) 161-164
- [29] **Per Ericsson, Stefan Bengtsson**  
Microelectronic Engineering 36 (1997) 91-94
- [30] **S. Jakschik, Uwe Schroeder**  
Thin Solid Films 425 (2003) 216-220
- [31] **W.H. Ha, M. H. Choo**  
Journal of Non-Crystalline Solids 303 (2002) 78-82
- [32] **F. Wiest, V. Capodieci**  
Thin Solid Films 496 (2006) 240-246
- [33] **Miguel Ángel Aguilar Frutis**  
Tesis Doctoral, Depto. Física, Centro de Investigación de Estudios Avanzados del IPN, México, D.F., 1999
- [34] **Young-Chun Kim, Hyung-Ho Park, John S. Chun and Won-Jong Lee**  
Thin Solid Films, 237 (1994) 57 – 65.

- [35] **Dr. Richard F. Spanier, *Rudolph Research*.**  
Industrial Research – Sept (73 – 76), 1975.
- [36] **S. Walker, H. Straw**  
Spectroscopy Volume 2, Science paperbacks (1978)
- [37] **P. K. Hansma, V. B. Elings, O. Marti, C. E. Bracker.**  
Science Articles, Vol. 242, (209 – 216), 1988.
- [38] **J. I. Goldstein, E. Newbury, P. Echlin, D. Joy, C. Fiori.**  
Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis 2a. Ed. (1984)
- [39] **V. Mikhelashvili, R. Brener, O. Kreinin, B. Meyler.**  
Applied Physics Letters, Vol. 85, No. 24, (2004).
- [40] **Francisco Heriberto Salas Ramirez**  
Tesis de Maestría, Centro de Investigación de Estudios Avanzados del IPN,  
México, D.F., 1985.
- [41] **J. Guzmán, M. García-Hipolito, M. Aguilar**  
Revista Mexicana de Física 51 Suplemento 2 (2005) 79-82
- [42] **José Guzmán, Mendoza**  
Tesis doctoral, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología  
Avanzada IPN, México D.F., 2003.
- [43] **W. A. Pliskin and H. S. Lehman.**  
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 112, No. 10, 1965
- [44] **A. C. Adams, *Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey*.**  
Solid State Technology (1983).
- [45] **Gilberto Alarcón Flores**  
Tesis de maestría, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología  
Avanzada del IPN, México, D.F., 2006

[46] **Claudio Monterra and Giuliana Magnacca**

Catalysis Today 27 (1996) 497-532

[47] **Shengyue Wang, Wei Wang, Yitai Qian.**

Thin Solid Films 372 (2000) 50 – 53

[48] **J. S. Kim, H. A. Marzouk, and P. J. Reucroft**

Applied Physics Letters, Vol. 62 No. 7, (1993)

[49] **J. Batey and E. Tierney.**

Journal of Applied Physics, Vol. 60 No. 9, (1986).

[50] **K. Xiong, J. Robertson, and S.J. Clark**

Journal of Applied Physics, 99, 044105 (2006)

[51] **J. Robertson**

Rep. Prog. Phys. 69, 327 (2006)

[52] **G.D. Wilk, R.M. Wallace, and J.M. Anthony**

Journal of Applied Physics, 89, 5243 (2001)

[53] **E.H. Nicollian and J.R. Brews.**

MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology, Wiley, New York,

1982



ARTÍCULO PUBLICADO

# Electrical, optical, and structural characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by pulsed ultrasonic sprayed pyrolysis

S. Carmona-Tellez,<sup>1</sup> J. Guzman-Mendoza,<sup>1</sup> M. Aguilar-Frutas,<sup>1,a)</sup> G. Alarcon-Flores,<sup>1</sup> M. Garcia-Hipolito,<sup>2</sup> M. A. Canseco,<sup>2</sup> and C. Falcony<sup>3</sup>

<sup>1</sup>CICATA-IPN, Miguel Hidalgo, 11500 Mexico D.F., Mexico

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de Mexico, Coyoacan, 04510 Mexico D.F., Mexico

<sup>3</sup>CINVESTAV-IPN, Apdo. Postal 14-740, 07000 Mexico D.F., Mexico

(Received 14 August 2007; accepted 2 December 2007; published online 7 February 2008)

The optical, structural, and electrical characteristics of aluminum oxide thin films deposited by pulsed ultrasonic sprayed pyrolysis are reported. The films are deposited on crystalline silicon at temperatures from 400 to 550 °C using a chemical solution of aluminum acetylacetonate, as source of aluminum, and *N, N*-dimethylformamide, as solvent. A H<sub>2</sub>O–NH<sub>4</sub>OH mist is supplied simultaneously during deposition to improve the films' properties. The results showed that the properties of the as deposited films depended strongly on the number of pulses used and on the substrate temperature. The thickness of the films is under 300 Å and the best films' properties showed an index of refraction close to 1.6 and a root mean square surface roughness of about 7.5 Å in average. Infrared spectroscopy shows that SiO<sub>2</sub> is observed at the interface with silicon of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films and seemed to play, as expected, a dramatic role in the electrical characteristics of the interface. Films with a dielectric constant higher than 8 and an interface trap density at midgap in the 10<sup>10</sup> eV<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> range are obtained. Films deposited with three pulses and at 550 °C are able to stand an electric field up to 4 MV/cm. © 2008 American Institute of Physics.

[DOI: [10.1063/1.2838467](https://doi.org/10.1063/1.2838467)]

## I. INTRODUCTION

Aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films deposited by physical or chemical methods actually find several applications in different areas of technological research. This is mainly because of their properties such as high mechanical resistance, chemical and thermal stability, and high electrical resistivity. In the microelectronics industry, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is considered a good candidate to replace silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) as complementary metal-oxide-semiconductor transistor gate dielectric. Actually, for further advance in silicon microelectronics, alternative thin films are strongly demanded. In this application, the main goal is to get an alternative high-*k* gate dielectric with a low “equivalent oxide thickness” (EOT). In addition, for these alternative oxides, good thermodynamic stability and high interface quality on silicon are necessary.<sup>1,2</sup> Besides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, some of the most studied oxides are HfO<sub>2</sub>,<sup>3</sup> La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>4</sup> Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>5</sup> ZrO<sub>2</sub>,<sup>6</sup> etc. These oxides have dielectric constants higher than 10 (SiO<sub>2</sub> has a dielectric constant of 3.9). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows high dielectric strength (a dielectric constant close to 10), good thermodynamic stability up to high temperatures, and high interface quality when deposited on silicon. Furthermore, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films are amorphous when the deposition temperature is of the order of or lower than 700 °C. All these properties are considered favorable when synthesizing alumina thin films.<sup>2,7-14</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films with good characteristics have been obtained when sophisticated techniques such as atomic layer deposition<sup>7</sup> (ALD), metal organic chemical vapor deposition,<sup>8</sup> (MOCVD), or pulsed laser deposition<sup>9</sup>

(PLD) are used. For example, low leakage currents of about 1 nA/cm<sup>2</sup> at an applied electric field of 2 MV/cm are observed in alumina films with 120 Å thickness using ALD. Under the best experimental conditions, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by MOCVD show a leakage current of 10 nA/cm<sup>2</sup> at an equivalent oxide thickness of 3.6 nm. The films of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited by PLD on silicon have shown an interface trap density in the range of 1.2 × 10<sup>10</sup> eV<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> when deposited at room temperature. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by rf magnetron sputtering<sup>10</sup> at room temperature and 200 and 300 °C showed that the best dielectric breakdown strength was of 2.1 MV/cm. In this latter case, the thickness of the films ranged from 45 to 130 nm. However, the spray pyrolysis technique is the only inexpensive technique that has been used to obtain high quality alumina thin films with properties similar or superior to the ones obtained with some of the most elaborated methods.<sup>15-17</sup> In previously reported work, 100 nm thick alumina films deposited with the spray pyrolysis technique were obtained with dielectric strengths of about 5 MV/cm, interface trap densities in the range of 10<sup>11</sup> eV cm<sup>2</sup>, and a dielectric constant in the range of 7.9. It was shown that the addition of a mist of H<sub>2</sub>O improved the electrical, structural, and optical properties of the films.<sup>16-18</sup> More recent reports have shown that the addition of a source of nitrogen during deposition of the films can improve their properties.<sup>2,5</sup> In the present work, we used the pulsed sprayed ultrasonic method to obtain alumina thin films as thick as 300 Å. From our best information, no previous attempts had been performed to obtain alumina films with excellent properties in this range of thickness with any low cost deposition technique such as spray pyrolysis. The films were pulsed

<sup>a)</sup>Electronic mail: [maguilarf@ipn.mx](mailto:maguilarf@ipn.mx).

deposited under short aerosol shots in order to control their final thickness.  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{OH}$  mist was also supplied simultaneously during deposition. The result was that we obtained films with high dielectric constant as well as good optical and structural properties.

## II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films were prepared from aluminum acetylacetonate [ $\text{Al}(\text{acac})_3$ ] dissolved in *N,N*-dimethylformamide (*N,N*-DMF). These raw materials were supplied by Alfa AESAR and J.T. Baker, respectively. The films were deposited in the temperature range from 400 to 550 °C on crystalline Si(100) and Si(111). For this work, a modified ultrasonic spray pyrolysis technique was used,<sup>19,20</sup> in which the aerosol droplets, consisting of  $\text{Al}(\text{acac})_3$  in *N,N*-DMF, were supplied during fixed periods of time. This method was adopted in order to achieve a smaller film thickness than those previously achieved with the regular spray deposition method. The modified method is named in this work as pulsed ultrasonic sprayed pyrolysis (PUSP). The films were obtained supplying one, two, or up to three short pulses (shots) that elapsed 3 or 5 s each. For the films that were deposited at 400 °C, each deposition pulse (shot) elapsed 5 s, and the interruption time between one pulse and the next was of 3 s. For the films deposited from 450 to 550 °C, each deposition pulse elapsed 3 s, and the interruption time between one pulse and the next was of 3 s, too. So, when supplying two or three pulses, a period of 3 s separated each one. The spray pyrolysis technique has been used widely to obtain films or coatings of different materials, mainly metallic oxides, since the technique is used under atmospheric pressure conditions. The spray pyrolysis technique is considered an inexpensive and scalable technique to obtain films and coatings with excellent properties. The technique consists in supplying an aerosol from a chemical solution which undergoes a pyrolytic decomposition on a hot substrate, leading to a solid film or coating on top of the surface used as substrate. However, the technique has not been attempted to obtain films thinner than 1000 Å. Most of the films that are obtained with this technique usually range from 0.1 up to a few microns.<sup>21</sup> For this work, the films of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were prepared with a 0.09 mol/l chemical solution formed with  $\text{Al}(\text{acac})_3$  in *N,N*-DMF. A molten tin bath was used as thermal energy source for the substrate to achieve the pyrolytic reaction. A mist of  $1\text{H}_2\text{O}-1\text{NH}_4\text{OH}$  was supplied simultaneously during deposition. Furthermore, nitrogen ( $\text{N}_2$ ) at a flow rate of 5 l/min was used as carrier gas. The as deposited films were characterized in a Gaertner LSE Stokes ellipsometer (632.8 nm), a Nicolet infrared spectrometer, model 519P, and an atomic force microscope, the latter one from Digital Instruments. In addition, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films were incorporated into metal-oxide-semiconductor structures in order to carry out the electrical characterization. For this task, aluminum dots (with a surface area of 0.001 cm<sup>2</sup>) were evaporated on top of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films. Ramp *I-V* (ramp rate of 0.5 V/s) and capacitance-voltage measurements were obtained with a Keithley commercial system using the model 82-DOS simultaneous *C-V* program.

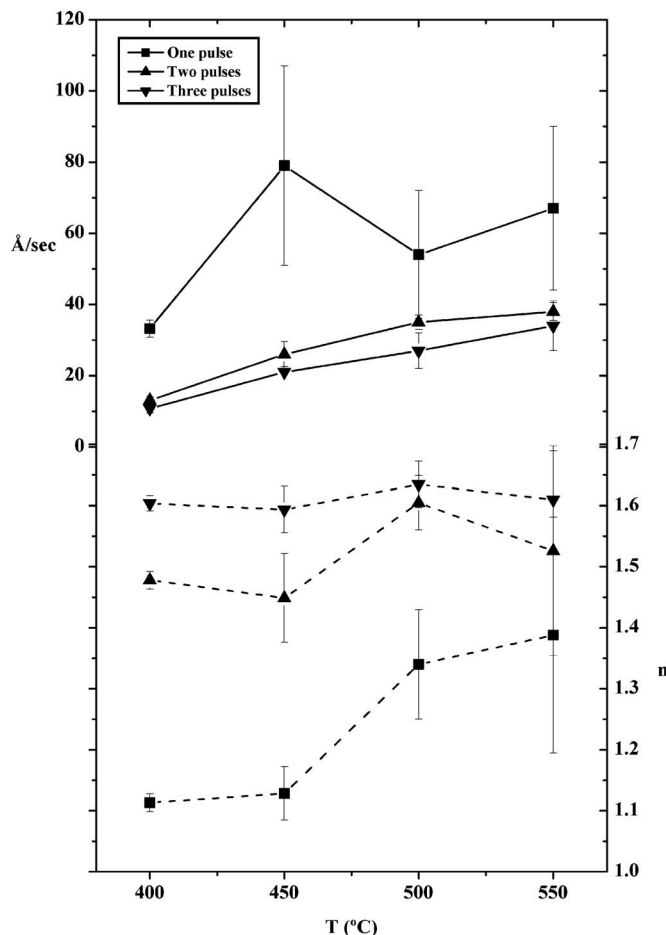


FIG. 1. Deposition rate (continuous line) and index of refraction (dashed line) of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deposited as a function of the substrate temperature.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the deposition rate and the index of refraction as a function of the substrate temperature of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films deposited from one and up to three pulses. It is observed that the index of refraction increases in general with the number of pulses applied during deposition. This indicates that the density of the films is improved with the number of pulses supplied. The high index of refraction in the films (close to 1.66) is indicative of a high quality amorphous alumina thin film.<sup>22</sup> However, the films that are deposited with a single pulse result with a very low index of refraction (lower than 1.4). This low value indicates that the films deposited under this condition are porous and have as a consequence a very poor overall quality.<sup>23</sup> The films that are deposited with two pulses show an intermediate index of refraction between the ones obtained with one and three pulses. The deposition rate of the films is also shown in Fig. 1. It is observed that the films that are deposited with two or three pulses show a deposition rate that increases almost linearly with temperature. The deposition rate is found in the range of about 10 up to  $\sim 30$  Å/s when the substrate temperature varies from 400 to 550 °C. This deposition rate compares favorably with the ones obtained previously in thicker alumina films that were deposited with the same molar concentration but using air as carrier gas.<sup>15-17</sup> In this work the range of deposition rates are higher compared with the

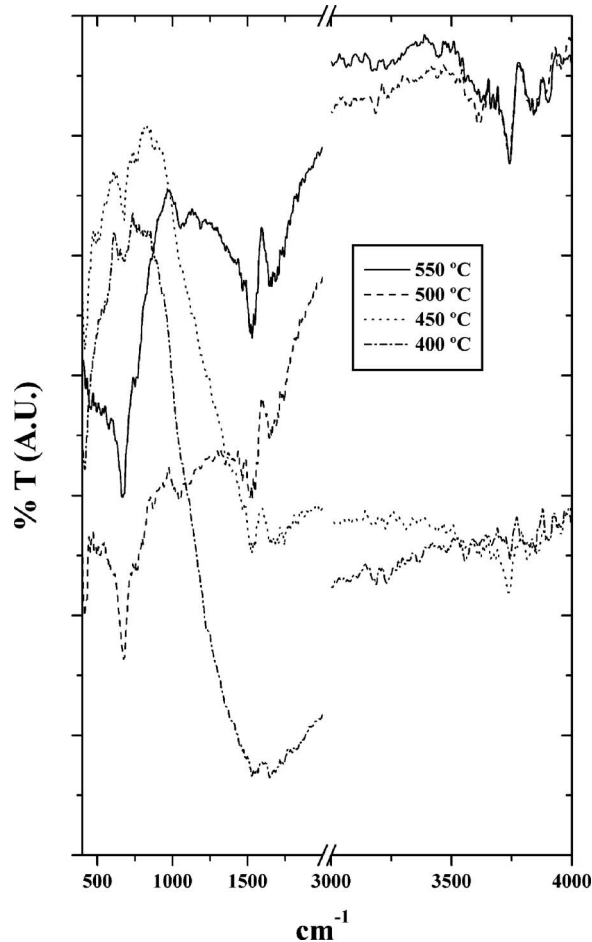
TABLE I. Main properties of the best Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited at different substrate temperatures and with the different aerosol pulses.

$T$ (°C)	$\kappa$	$d$ (Å)	$d_1$ (Å)	$d_2$ (Å)	$D_{it}$ (eV <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	$d_2/d_1$	$E$ (MV/cm)
Three pulses							
450	8.2 ± 0.5	202	28	174	(3.3 ± 0.1) × 10 <sup>10</sup>	6.2	≤ 0.9
500	8.2 ± 0.6	289	41	248	(2.7 ± 0.5) × 10 <sup>10</sup>	6.0	≤ 2
550	8.9 ± 0.8	307	24	283	(2.6 ± 0.3) × 10 <sup>10</sup>	11.8	≤ 4
Two pulses							
550	8.9 ± 0.8	201	16	185	(4.4 ± 0.2) × 10 <sup>10</sup>	11.6	...
One pulse							
500	9.1	146	10	136	1 × 10 <sup>11</sup>	13.6	...

one obtained by other authors using a CVD technique.<sup>8,13</sup> A high deposition rate could be a good advantage for some applications. The films that are deposited with a single pulse show in average deposition rates larger than 30 Å/s. However, in this latter case, it seems that the films are not homogeneous throughout the entire substrate surface, since large variations in thickness were found. In all cases, at least three different measurements of the thickness were performed on random sites of the surface of the film. The lack of homogeneity in the films deposited with a single pulse seems to be confirmed with the low values of the index of refraction measured. From these results, it seems that the time elapsed during deposition pulses is of great importance for obtaining Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films with good homogeneity and high index of refraction using the pulsed sprayed pyrolysis technique. From these results, it can be inferred that, under the experimental conditions mentioned, a good decomposition of the aerosol to yield an alumina film requires about 13 s when deposition is carried out at 400 °C and about 9 s when deposition is done in the range of 450–550 °C. It seems that the latter elapsed time values are necessary to obtain homogeneous and high index of refraction alumina films. The thickest film was about 300 Å, as shown in Table I, which lists a selected group of films deposited under different conditions, with the best characteristics.

Figure 2 shows the infrared spectra of the films that were deposited at temperatures ranging from 400 to 550 °C and with three pulses. Previous infrared results from thick and amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films present a wide band centered around 700 cm<sup>-1</sup>. This band could correspond to the overlapping of the Al–O stretching mode (750–850 cm<sup>-1</sup>) and the O–Al–O bending mode (650–700 cm<sup>-1</sup>), as reported previously.<sup>22</sup> In this work, all the alumina films deposited with the different experimental conditions show the characteristic Al–O band centered close to 700 cm<sup>-1</sup>. The whole infrared characteristics of the films deposited are depicted in the spectra shown in Fig. 2. The intensity of the Al–O band is small for the films deposited at 400 or 450 °C. This is probably due to the existence of a small number of Al–O bonds formed because of a very thin film. On the other hand, when the films are deposited at 500 or 550 °C, the intensity of this band is larger, probably because thicker films are obtained at these temperatures. An absorption peak at approximately 1100–1050 cm<sup>-1</sup> is clearly noticed in the films deposited at

500 and 550 °C. This one is associated with the Si–O bond vibration in the stretching mode.<sup>24</sup> The SiO<sub>2</sub> film grown immediately on top of the silicon substrate is due to the oxidation of the silicon wafer. The SiO<sub>2</sub> is very noticeable when the films are deposited at 500 or 550 °C even when a single pulse is used. It has been shown in previous studies that it is in general very difficult to get rid of the growth of SiO<sub>2</sub> mainly because most systems work under nonequilibrium conditions. The presence of SiO<sub>2</sub> on top of the crystalline silicon is even observed in thin films that are fabricated under high vacuum conditionings. In addition, the existence of

FIG. 2. Infrared spectra of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited with three pulses and at 550 °C.

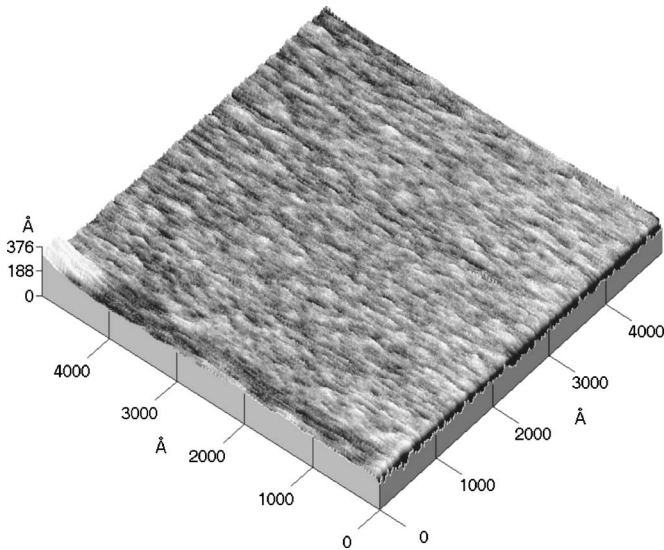


FIG. 3. AFM image of the surface of an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film deposited with three pulses and at  $550^\circ\text{C}$ .

$\text{SiO}_2$  increases the EOT of the films and reduces the effective dielectric constant of the alternative high- $k$  dielectric. A lot of work is being done about this issue.<sup>1,2</sup> A further discussion on this  $\text{SiO}_2$  layer will be presented later when the electrical characterization of the films is discussed. The infrared spectra show in addition a band around  $1500\text{ cm}^{-1}$  due to carbon related bonds.<sup>25</sup> This one might be due to an incomplete decomposition of the  $\text{Al}(\text{acac})_3$  used as aluminum source. It has been observed that most films that are deposited by means of an organic source are usually not free from carbon related bonds. In our case, further measurements need to be done in order to estimate the amount of carbon that might remain in the films, although it seems that it does not have a dramatic influence in them.<sup>16</sup>

Figure 3 shows an atomic force microscope (AFM) image of the surface of an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film deposited at  $500^\circ\text{C}$  with three pulses. Our films show in average a surface roughness of  $15\text{ \AA}$ . In general, a low surface roughness of alternative high- $k$  dielectrics is required for the application in the microelectronics industry.<sup>2,17</sup> Films deposited at  $500^\circ\text{C}$  show in general the lowest root mean square surface roughness ( $\sim 7.5\text{ \AA}$ ). Figure 4 shows the behavior of the rms surface roughness as a function of the substrate temperature for the films deposited under the different numbers of pulses. On the other hand, films deposited at  $450$  and  $550^\circ\text{C}$  present average rms roughnesses that are much higher,  $\sim 22$  and  $\sim 16\text{ \AA}$ , respectively. It is still not clear why there is a minimum in the surface roughness in the films deposited at  $500^\circ\text{C}$ , but it might be related to the surface kinetics during the growth of the films.<sup>21</sup>

The electrical characterization of the alumina thin films is shown in Figs. 5–8. Figure 5 shows a typical capacitance versus voltage graph ( $C$ - $V$ ) in low and high frequencies for a film deposited at  $500^\circ\text{C}$  under three pulses. In general, the electrical results are the average of at least three different capacitors randomly chosen on each alumina thin film deposited for this purpose. The inset in Fig. 5 shows the interface

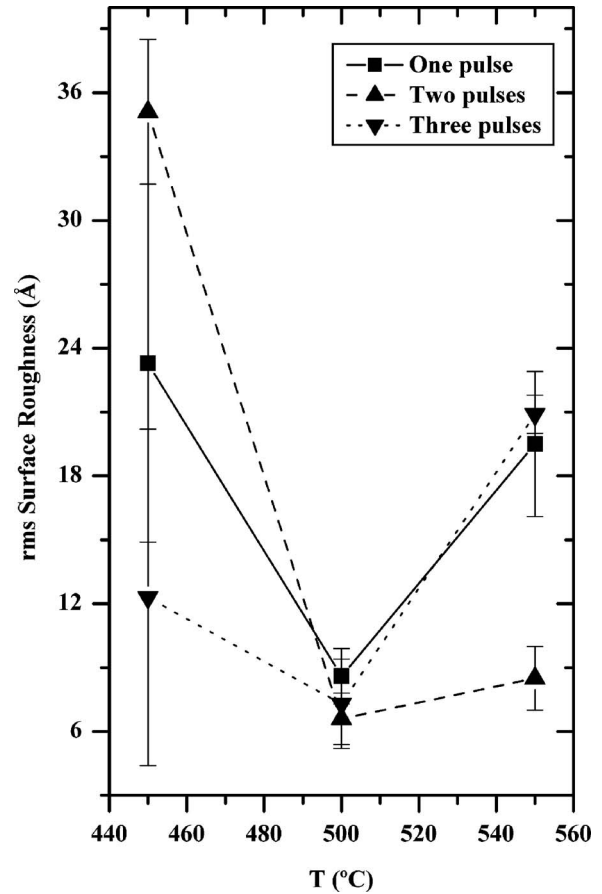


FIG. 4. Root mean square surface roughness of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deposited films as a function of the substrate temperature.

trap density ( $D_{it}$ ) of the films. The  $D_{it}$  of the films was experimentally determined from the simultaneous low and high frequency  $C$ - $V$  curves.<sup>26</sup> The  $D_{it}$  is shown in Fig. 6 and is listed in Table I for the best films obtained. In almost all cases, the interface trap density was in the  $10^{10}$  range at midgap. This interface trap density is one order of magnitude lower than the one that was reported in previous works.<sup>16,17</sup> These results suggest that a high quality interface was achieved probably due to the influence of the ammonia during deposition of the alumina films. The good participation of the source of nitrogen during deposition of thin films has been highlighted in some high- $k$  dielectrics such as yttrium oxide and hafnium oxide.<sup>5,27</sup> The effective dielectric constant of our films was also determined from the high frequency  $C$ - $V$  curves in accumulation. The second column in Table I also lists the effective dielectric constant. The effective dielectric constant was found between 8 and 9. This is shown in Fig. 6, too. Again, these values are higher than those reported in previous work<sup>16,17</sup> ( $\sim 7.9$ ). These results suggest that the role of the  $\text{SiO}_2$  layer in our films is very dramatic. In order to appraise its important influence, the following analysis and discussion were performed.

The thicknesses of the  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers, denoted, respectively, by  $d_1$  and  $d_2$  are calculated according to a relation that results from the series capacitance between the  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers,

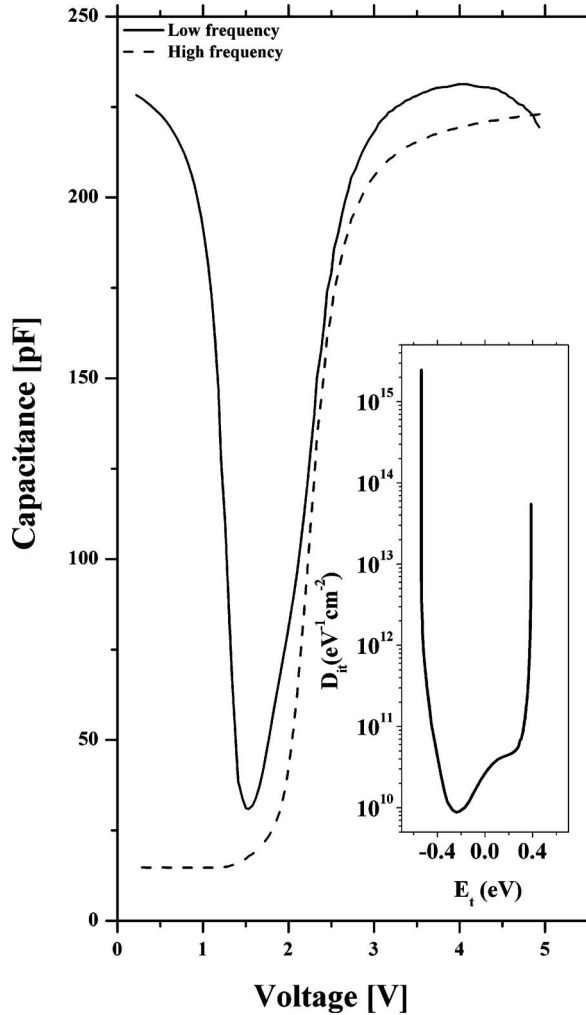


FIG. 5. Typical capacitance vs voltage graph (C-V) in low and high frequencies for a film deposited with three pulses at 550 °C. The inset shows the interface trap density as a function of the silicon midgap.

$$\frac{d}{\kappa} = \frac{d_1}{\kappa_1} + \frac{d_2}{\kappa_2}, \quad (1)$$

where

$$d = d_1 + d_2 \quad (2)$$

is the total thickness of the films. The thickness  $d$  was experimentally measured by ellipsometry. In Eq. (1),  $\kappa$  is the effective dielectric constant, which was also determined experimentally. For this task, we had to assume that the SiO<sub>2</sub> layer has a dielectric constant of 3.9 ( $=\kappa_1$ ). The dielectric constant of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer varies with the deposition technique,<sup>2,10,11</sup> but recent results have shown that it can reach values up to  $\approx 10$  ( $=\kappa_2$ ). Taking into account the above information, the following relation should hold for  $d_2$ :

$$d \left( \frac{1}{\kappa} - \frac{1}{3.9} \right) = d_2 \left( \frac{1}{10} - \frac{1}{3.9} \right). \quad (3)$$

From Eq. (3),  $d_2$  can be calculated, and taking into account Eq. (1),  $d_1$  can also be determined. Table I also lists these calculated thicknesses of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> layers, respectively. From the results of Table I, it is observed that the thinner the SiO<sub>2</sub> layer, the larger the interface trap density.

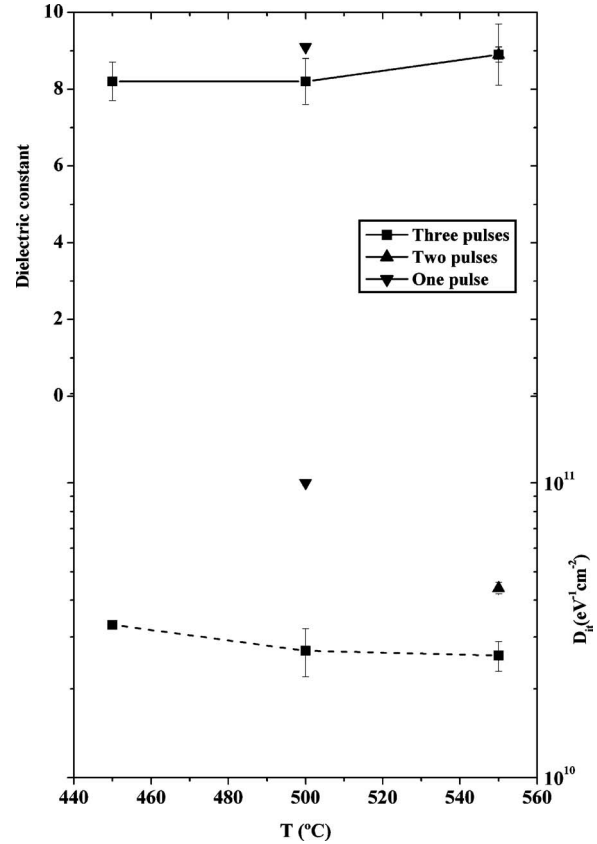


FIG. 6. Dielectric constant (continuous line) and interface trap density (dashed line) as a function of the substrate temperature of the best Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited.

This result might suggest that a very thin SiO<sub>2</sub> film might start losing its excellent passivation properties on silicon. It has been stated that the properties of SiO<sub>2</sub> are usually lost when its thickness is of only a few atomic layers.<sup>1</sup> This result is shown in Fig. 7. In addition, the effective dielectric constant increases as the SiO<sub>2</sub> layer thickness is being reduced. This result is shown by plotting the  $d_2/d_1$  ratio as a function of the effective dielectric constant (inset in Fig. 7). However, this latter result should saturate at higher values of the ratio. An equivalent result is shown by Groner *et al.*<sup>7</sup> From this analysis, it seems that the interface SiO<sub>2</sub> layer plays an important role in the interface properties of the alumina films deposited by the PUSP technique. It can be concluded that the combination of a SiO<sub>2</sub> layer under an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer can provide a high effective dielectric constant with an interface trap density close to the one shown by a high quality<sup>26</sup> SiO<sub>2</sub> when a nitrogen source is added during the deposition process. Thus, the electrical properties of the films can be tuned in order to obtain films with a desired value of interface traps and with a high dielectric constant.

Finally, ramped  $I$ - $V$  measurements are shown in Fig. 8 for alumina films deposited with three pulses, which presented the best  $I$ - $V$  characteristics when deposited at 550 °C. It was observed that at low fields, only the constant displacement current associated with the voltage ramp applied is present. However, at higher fields (after 2 MV), an injection current across the oxide is observed up to electric field close to 4.0 MV/cm at which a destructive breakdown is ob-

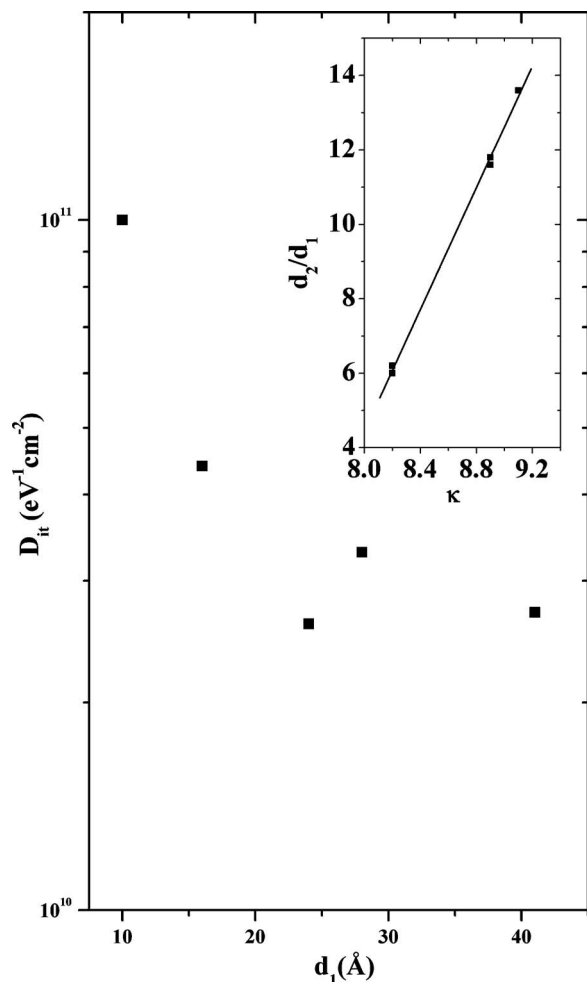


FIG. 7. Interface trap density as a function of the SiO<sub>2</sub> layer thickness. The inset shows the variation of the dielectric constant as a function of the ratio of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the SiO<sub>2</sub> layer thicknesses.

served. Films deposited at 550 °C with only two pulses can stand an electric field lower than 2.0 MV/cm. Films deposited at lower temperatures (450 or 400 °C) with three pulses can stand at most 0.9 MV/cm (not shown). In general, films deposited with two and one pulses at any temperature do not lead to high quality *I-V* characteristics.

#### IV. CONCLUSIONS

High quality aluminum oxide thin films were deposited on silicon using the pulsed ultrasonic spray pyrolysis technique from Al(acac)<sub>3</sub> in *N,N*-DMF. The results showed that the optical, structural, and electrical properties of the as deposited films depended strongly on the number of pulses and on the substrate temperature used during deposition. The addition of a H<sub>2</sub>O–NH<sub>4</sub>OH mist supplied simultaneously during deposition seemed to improve the interface quality of the as deposited films. Films as thick as ~300 Å were obtained with an index of refraction close to 1.6 and a root mean square surface roughness of about 7.5 Å. SiO<sub>2</sub> found in the films at the interface with silicon seemed to play an important role in the electrical characteristics of the interface. Films with a dielectric constant higher than 8 and an interface trap density at midgap in the 10<sup>10</sup> eV<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> range were

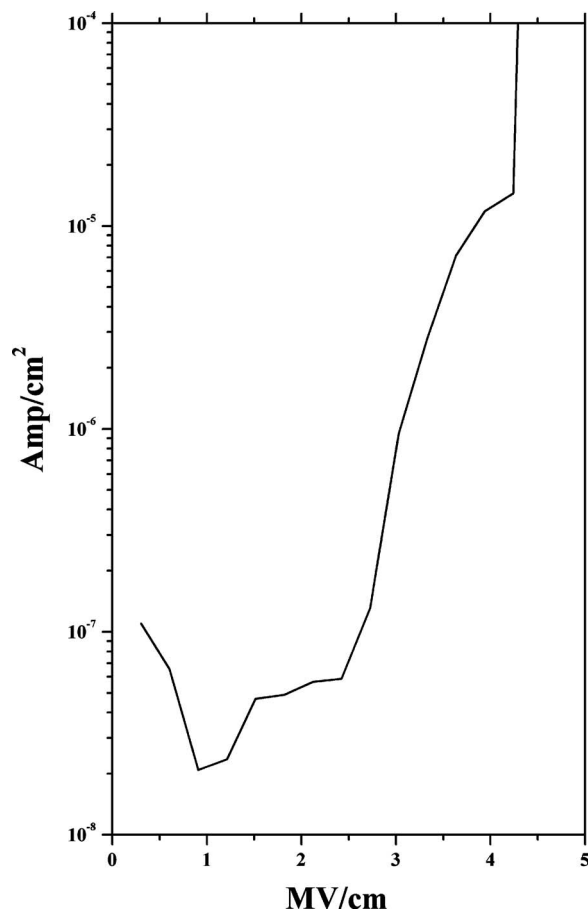


FIG. 8. Ramp *I-V* characteristic for an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film deposited with three pulses and at 550 °C.

obtained. Films deposited with three pulses at 550 °C were able to stand an electric field up to 4 MV/cm.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors appreciate the technical assistance of J. Garcia-Coronel, R. Fragoso, M. Guerrero, and A. Soto of the Physics Department of CINVESTAV-IPN. The authors are also grateful for the financial support from CONACyT-Mexico, as well as to SIP-IPN and COFAA-IPN (Grant Nos. 20060899 and 20071246).

- <sup>1</sup>J. Robertson, Rep. Prog. Phys. **69**, 327 (2006).
- <sup>2</sup>G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, J. Appl. Phys. **89**, 5243 (2001).
- <sup>3</sup>R. C. Smith, N. Hoilien, C. J. Taylor, T. Z. Ma, S. A. Campbell, J. T. Roberts, M. Copel, D. A. Buchanan, M. Gribelyuk, and W. L. Gladfelter, J. Electrochem. Soc. **147**, 3472 (2000).
- <sup>4</sup>S. Guha, E. Cartier, M. A. Gribelyuk, N. A. Borjarczuk, and M. A. Copel, Appl. Phys. Lett. **77**, 2710 (2000).
- <sup>5</sup>G. Alarcon-Flores, M. Aguilar-Frutos, C. Falcony, M. Garcia-Hipolito, J. J. Araiza-Ibarra, and H. J. Herrera-Suarez, J. Vac. Sci. Technol. B **24**, 1873 (2006).
- <sup>6</sup>D. G. Schlom and J. H. Haeni, MRS Bull. **27**, 198 (2002).
- <sup>7</sup>M. D. Groner, J. W. Elam, F. H. Fabreguette, and S. M. George, Thin Solid Films **413**, 186 (2002).
- <sup>8</sup>F. Wiest, V. Capodici, O. Blank, M. Gutsche, J. Schulze, I. Eisele, J. Matusche, and U. I. Schmidt, Thin Solid Films **496**, 240 (2006).
- <sup>9</sup>P. Katiyar, C. Jin, and R. J. Narayan, Acta Mater. **53**, 2617 (2005).
- <sup>10</sup>W. H. Ha, M. H. Choo, and S. Im, J. Non-Cryst. Solids **303**, 78 (2002).
- <sup>11</sup>M. Voigt and M. Sokolowski, Mater. Sci. Eng., B **109**, 99 (2004).
- <sup>12</sup>M. Xu, C.-H. Xu, S.-J. Ding, H.-L. Lu, D. W. Zhang, and L.-K. Wang, J.

- Appl. Phys. **99**, 074109 (2006).
- <sup>13</sup>A. R. Chowdhuri and C. G. Takoudis, *Thin Solid Films* **446**, 155 (2004).
- <sup>14</sup>K. Varatharajan, S. Dash, A. Arunkumar, R. Nithya, A. K. Tyagi, and B. Raj, *MRS Bull.* **38**, 577 (2003).
- <sup>15</sup>J. Guzman-Mendoza, M. García-Hipólito, M. Aguilar-Frutis, and C. Falcony-Guajardo, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, L955 (2001).
- <sup>16</sup>M. Aguilar-Frutis, M. Garcia, C. Falcony, G. Plesch, and S. Jimenez-Sandoval, *Thin Solid Films* **389**, 200 (2001).
- <sup>17</sup>M. Aguilar-Frutis, M. Garcia, and C. Falcony, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1700 (1998).
- <sup>18</sup>J. S. Kim, H. A. Marzouk, P. J. Reucroft, J. D. Robertson, and C. E. Hamrin, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 681 (1993).
- <sup>19</sup>G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, *Thin Solid Films* **77**, 81 (1981).
- <sup>20</sup>M. Langlet and J. C. Joubert, in *Chemistry of Advanced Materials*, edited by C. N. R. Rao (Blackwell Science, Oxford, England, 1993), p. 55.
- <sup>21</sup>T. T. Kodas and M. J. Hampden-Smith, *Aerosol Processing of Materials* (Wiley-VCH, New York, 1999).
- <sup>22</sup>W. A. Pliskin, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 1064 (1977).
- <sup>23</sup>M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2001).
- <sup>24</sup>T. Maruyama and S. Arai, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 322 (1992).
- <sup>25</sup>H. Guo, W. Zhang, L. Lou, A. Brioude, and J. Mugnier, *Thin Solid Films* **458**, 274 (2004).
- <sup>26</sup>E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology* (Wiley, New York, 1982).
- <sup>27</sup>K. Xiong, J. Robertson, and S. J. Clark, *J. Appl. Phys.* **99**, 044105 (2006).