

T 1993/1

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Físicas

Departamento de Física de Materiales

BIBLIOTECA UCM



5304747928

**CARACTERIZACION ELECTRICA DE
PELICULAS DELGADAS DE SiO_2
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE
ELECTRONES AUGER**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
REGISTRO DE LIBROS
BIBLIOTECA

N.º REGISTRO 19081

Antonio Jesús de Castro González

Madrid, 1993

**Este es un facsímil autorizado y ha sido reproducido
por el Servicio de Reprografía de la Editorial
de la Universidad Complutense de Madrid en 1993**

Colección Tesis Doctorales. N.º 91/93

© Antonio Jesús de Castro González

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.
Madrid, 1993.

Ricoh 3700

Depósito Legal: M-12286-1993



La Tesis Doctoral de D. ANTONIO JESUS CASTRO.....

GONZALEZ.....

Titulada CARACTERIZACION ELECTRICA DE PELICULAS.....

DELGADAS DE SiO_2 MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES
AUGER.....

Director Dr. D. MERCEDES FERNANDEZ RODRIGUEZ.....

fue leida en la Facultad de ..CC.. FISICAS.....

de la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, el día 12...

demarzo..... de 19 92.., ante el tribunal

constituido por los siguientes Profesores:

PRESIDENTE JAVIER PIQUERAS DE NORIEGA.....

VOCAL ARTURO BARO VIDAL.....

VOCAL JOSE L. SACEDON ADELANTADO.....

VOCAL JOSE M. MARTINEZ DUART.....

SECRETARIO .. JOSE L. VICENT LOPEZ.....

habiendo recibido la calificación de *AVTO*.....

COM LAUDR

Madrid, a 12 de *MARZO* de 19 92

EL SECRETARIO DEL TRIBUNAL.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS
DEPARTAMENTO DE FISICA DE MATERIALES

Caracterización eléctrica de películas delgadas de SiO₂ mediante espectroscopía de electrones Auger

Tesis para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS

presentada por

ANTONIO JESUS DE CASTRO GONZALEZ

y dirigida por la Dra. Mercedes Fernández Rodríguez.

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID
(C.S.I.C.)

Madrid, 1992

A mis padres

- De Caus sabía muy bien que si se coge un recipiente, se llena de agua y se cierra por arriba aunque luego se practique un orificio en el fondo, el agua ya no sale. Pero si también se hace un orificio arriba, el agua desfluye o brota por abajo
- ¿No es obvio? -pregunté- En el segundo caso, entra el aire por arriba y empuja el agua hacia abajo
- Típica explicación cientifista, donde se confunde la causa con el efecto, o viceversa. No hay que preguntarse por qué sale el agua en el segundo caso, sino por qué se niega a salir en el primero.
- ¿Y por qué se niega? - preguntó ansioso Garamond.
- Porque si saliese quedaría un vacío en el recipiente, y *la naturaleza le tiene horror al vacío*. Nequaquam vacui era un principio rosueruciano, que la ciencia moderna ha olvidado.

(Umberto Eco, *El Péndulo de Foucault*)

Agradecimientos.

En primer lugar, quiero agradecer a la Dra. Mercedes Fernández la dirección de esta tesis, no sólo desde el punto de vista científico, sino también desde esa referencia que supone un apoyo moral, y que ha conseguido que trabajar con ella haya sido realmente agradable.

Por supuesto, tengo que dar las gracias al Prof. José Luis Sacedón, por todas sus sugerencias, y por el interés que ha demostrado siempre por este trabajo.

Dar las gracias al Dr. José Anguita, del C.N.M., que me proporcionó parte de las muestras utilizadas en este trabajo.

Quiero agradecer igualmente al Dr. J. Serna, que amablemente ha presentado esta memoria en la Facultad.

También tengo que agradecer al Dr. Enrique Maurer, director de la sede A del Instituto de Ciencia de Materiales, por haber puesto a mi disposición todos los medios materiales del mismo. Quiero hacer extensivo este agradecimiento a todo el personal del Instituto que, durante estos años, ha participado de algún modo en la realización de la tesis.

Este trabajo ha podido llevarse a cabo gracias a la colaboración de una serie de personas, que quiero traer ahora a esta página. Gracias a Armando Gómez y Armando Martínez, que han llevado a cabo la automatización del equipo de medida. A Fernando Rodríguez, que sigue empeñado en explicarme que un *chip* es algo más que una

cucaracha con muchas patas. A Eduardo Santamera, que se ha encargado del mantenimiento del microscopio, y por otro lado ha sido mi apoyo en la lucha contra la "invasión merengue". Y, por orden de aparición, a: Jesús, Nacho, María, Lydia, Teresa, M. Antonia, Jose A., Javi. Nacho, Jose C. y Jorge, que han formado y forman el colectivo de bekaros. Gracias por todas vuestras sugerencias (las científicas y las otras), que han ayudado de forma importante a que esta tesis se pudiera terminar.

Quiero dar las gracias a Cristina, por esas charlas maravillosas sobre física que me ha aguantado, poniendo esas ganas que algunas veces han faltado. Gracias a mis amigos, por el apoyo que he encontrado en ellos. A toda mi familia, por estar siempre allí.

Muchas gracias, de verdad.

Por último, y en un acto de egolatría pequeñito, me agradezco a mí mismo el poner, ¡por fin!, este punto final.

Indice.

1 INTRODUCCION	1
1.1 Efectos de radiación en películas delgadas de SiO ₂ , 1	
1.2 Referencias, 10	
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	12
2.1 Espectroscopía de electrones Auger, 12	
2.1.1 El efecto Auger, 12	
2.1.2 Espectroscopía de electrones Auger (AES), 13	
2.1.3 Aplicación de AES a la caracterización eléctrica, 15	
2.2 Descripción del sistema experimental, 19	
2.2.1 Sistema de vacío, 20	
2.2.2 Microscopía electrónica, 21	
2.2.3 Espectroscopía de electrones Auger, 23	
2.3 Descripción de las muestras, 25	
2.3.1 Oxinitruros de silicio, 25	
2.3.2 Oxidos de silicio, 26	
2.4 Métodos de medida, 28	
2.4.1 Método del mínimo, 29	
2.4.2 Método de la pendiente, 33	
2.5 Referencias, 39	
3 CARACTERIZACION ELECTRICA AUGER	41
3.1 Caracterización Auger a 1 kV, 41	
3.1.1 Introducción, 41	
3.1.2 Caracterización Auger: comprobación del método, 43	
3.1.3 Análisis de la dispersión de los resultados. 51	

3.2 Dependencia de los desplazamientos con la energía del haz. Formalismo de termalización, 54	
3.2.1 Termalización electrónica, 54	
3.2.2 Cálculo del flujo de electrones termalizados, 58	
3.2.3 Cálculo del potencial de superficie, 66	
3.2.4 Aplicación del modelo, 68	
3.3 Referencias, 74	
4 PROCESOS DE NITRURACION	77
4.1 Nitruración de películas delgadas de SiO_2 , 77	
4.1.1 Introducción, 77	
4.1.2 Propiedades eléctricas de los óxinitruros de silicio, 82	
4.2 Caracterización Auger de películas delgadas de oxinitruro de silicio, 83	
4.2.1 Análisis de la composición química, 84	
4.2.2. Caracterización Auger eléctrica, 86	
4.3 Referencias, 92	
5 GENERACION DE CARGA POSITIVA INDUCIDA POR EL HAZ DE ELECTRONES	95
5.1 Generación de carga positiva, 95	
5.1.1 Introducción, 95	
5.1.2 Dependencia de los desplazamientos con el espesor de óxido y la energía del haz de electrones, 100	
5.2 Modelo de generación de carga positiva, 111	
5.3 Referencias, 120	
6 TRATAMIENTOS TERMICOS	123
6.1 Introducción, 123	
6.2 Caracterización de las muestras tratadas, 125	
6.2.1 Caracterización Auger de composición química, 125	

6.2.2 Caracterización eléctrica Auger. Trampas de electrones, 131

6.2.3 Caracterización eléctrica Auger. Generación de carga positiva, 136

6.3 Referencias, 143

7 CONCLUSIONES GENERALES

145

1

Introducción.

1.1 EFECTOS DE RADIACION EN PELICULAS DELGADAS DE SiO₂.

Desde que en 1959 fue propuesta por primera vez por Moll¹ y por Pfann y Garrett², la estructura metal-óxido-semiconductor se ha convertido en el elemento básico del desarrollo de la tecnología del silicio en el área de la Microelectrónica, como fundamento de los transistores de efecto campo (MOSFET). La tendencia en este área hacia la muy alta escala de integración (VLSI) mantiene actualmente el interés de esta estructura en el punto de mira de gran número de trabajos enfocados al estudio de sus características eléctricas. En la figura 1.1 se presenta el diagrama esquemático de un transistor MOSFET, así como la estructura de bandas de un sistema metal-óxido-semiconductor ideal, cuando el voltage aplicado al contacto de puerta es $V_G=0$. Una descripción detallada de los principios de este transistor se puede encontrar en la referencia 3.

El voltage umbral que es necesario aplicar a la puerta para que empiece a circular corriente por la zona de depleción (canal) viene dado por

$$V_{T,d} = 2\psi_B + \frac{\sqrt{4\epsilon\epsilon_0 N_A \psi_B}}{C_0} \quad (1.1)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del óxido. C_0 la capacidad de la estructura MOS.

ψ_B la diferencia entre el nivel de Fermi E_F y el nivel de Fermi intrínseco E_i (ver figura 1.1), y N_A el dopaje del sustrato de silicio.

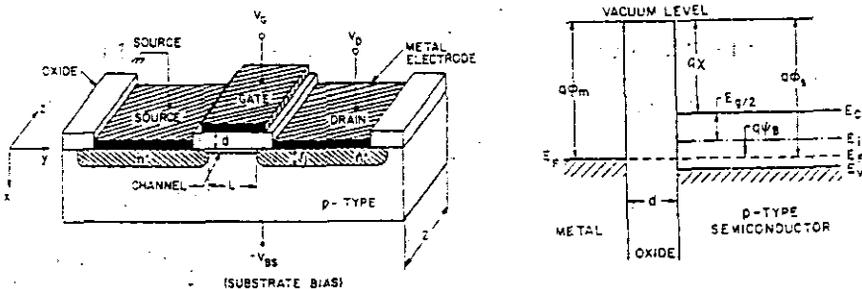


Figura 1.1: Esquema de un MOSFET, y estructura ideal de bandas asociada (tomado de ref.3).

Sin embargo, la situación física real que se plantea es bastante más compleja. Normalmente, la diferencia ϕ_{ms} entre las funciones de trabajo del metal, ϕ_m , y del semiconductor, ϕ_s , (que es cero para el caso de un MOS ideal), es distinta de cero, y además, depende del grado de dopado del semiconductor. Por otro lado, el óxido de silicio crecido térmicamente, que se utiliza como óxido de puerta, presenta un conjunto de diferentes tipos de cargas eléctricas que también afectan al voltaje umbral. De esta manera, la ecuación (1.1) correspondiente al caso ideal, se transforma en

$$V_T = V_{TJ} + \left(\phi_{ms} - \frac{Q}{C_0} \right) \quad (1.2)$$

donde Q representa la carga neta total en el óxido. Por lo tanto, la ecuación (1.2) pone de manifiesto la fuerte dependencia existente entre las características eléctricas de un sistema MOS y el estado de carga del óxido. Según la terminología comúnmente aceptada⁴, los diferentes tipos de carga que pueden estar presentes en una película de SiO_2 térmico

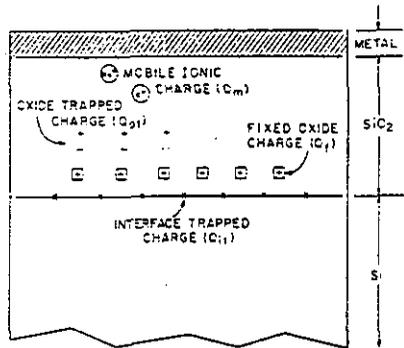


Figura 1.2: Diferentes tipos de carga que aparecen en películas de óxido de silicio térmico (tomado de ref.3).

son:

a) Carga interfacial Q_{it} . Se localiza en la intercar SiO_2/Si , y depende de las propiedades de dicha intercara: para la superficie (100) del silicio, la densidad de

carga interfacial es un orden de magnitud menor que la correspondiente a la superficie (111). Normalmente, esta carga se minimiza con un recocido en atmósfera de hidrógeno a 450°C.

b) Carga fija Q_f . Se localiza muy cerca de la intercara, en un entorno de 30 Å. Generalmente, se trata de carga positiva, y depende de la orientación del silicio y de las condiciones de oxidación y tratamientos de recocido aplicados. Valores típicos de la densidad Q_f son 10^{10} cm⁻² para la cara (100), y $5 \cdot 10^{10}$ cm⁻² para la cara (111).

c) Carga iónica móvil Q_m . Esta carga está asociada a iones alcalinos (Na,K) que se incorporan a la película durante el proceso de oxidación. Estos iones, en condiciones de operación a alta temperatura o alto voltaje bias, pueden difundir por la lámina aislante, causando el deterioro de las propiedades del transistor.

d) Carga atrapada en el óxido Q_{ox} . Este tipo de carga está asociada a defectos en el SiO₂, y se puede distribuir en todo el volumen del óxido. Se origina principalmente al someter el MOS a algún tipo de radiación (electrones, neutrones, protones, fotones) o al aplicar campos eléctricos intensos. Puede tratarse de carga positiva o negativa.

El conocimiento de los efectos que produce cualquier tipo de radiación en las características eléctricas y, consecuentemente, en el funcionamiento de circuitos basados en estructuras MOS es una cuestión de gran importancia. En aplicaciones industriales, espaciales o militares, los transistores pueden estar expuestos a gran variedad de ambientes radiactivos. Por otra parte, en la tecnología VLSI, se han incorporado actualmente al proceso de fabricación de circuitos integrados diversas técnicas (litografía mediante haz de electrones o rayos x, recocido mediante haz de

electrones, metalización mediante haz de electrones) que incluyen la radiación de los componentes con diferentes fuentes de energía.

Históricamente, el caso del satélite de comunicaciones norteamericano *Telstar* es un ejemplo clásico de cómo puede afectar un ambiente radiactivo al funcionamiento de los circuitos basados en la tecnología de semiconductores. Este satélite fue lanzado al espacio en julio de 1962. Cinco meses después, dejó de responder a los comandos que se enviaban desde tierra. Un estudio posterior⁵ reveló que el fallo estuvo relacionado con la degradación sufrida por los transistores bipolares de tipo mesa que componían el sistema de comandos durante el paso del satélite por el cinturón de radiación cósmica de Van Allen. Este fue el primer experimento en el que se pusieron de manifiesto los efectos de la radiación sobre la superficie de los semiconductores. Poco después, se realizarían los primeros experimentos utilizando transistores MOSFET⁶, que mostraron igualmente la sensibilidad de este tipo de transistores (y más concretamente, del óxido de puerta) a la radiación.

La degradación de las propiedades del óxido de silicio está relacionada, pues, con el estado de carga del mismo, siendo la componente Q_{ot} el principal objeto de atención de este trabajo. Un electrón moviéndose por el fondo de la banda de conducción del SiO_2 , puede ser capturado en niveles de energía situados en la zona de energías prohibida, y que han sido inducidos por defectos o impurezas. Nos vamos a referir a estos defectos como trampas de electrones. La figura 1.3 muestra un esquema ilustrativo del proceso de captura de un electrón en el SiO_2 . Una trampa viene caracterizada por su sección eficaz de captura σ , que es una medida de la capacidad

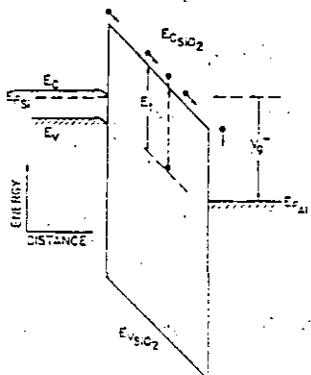


Figura 1.3: Esquema simplificado del proceso de captura de un electrón en un nivel situado en la zona de energías prohibidas del SiO_2 (ref.7).

del potencial asociado a la trampa para atraer un electrón y capturarlo en un estado ligado. La sección eficaz proporciona información del tipo de defecto que está actuando como centro de captura de electrones. Otro parámetro importante a la hora de caracterizar una trampa es su densidad N , representativa de su presencia en el material. La mayor parte de los centros de captura en el SiO_2 tienen secciones eficaces entre 10^{-14} y 10^{-19} cm^2 , que corresponden a centros de captura eléctricamente neutros. Los valores de las densidades dependen en gran medida del proceso de oxidación y los diferentes tratamientos térmicos a los que haya sido sometido el óxido.

Para medir estos centros de captura, es necesario introducir electrones *libres* que puedan ser atrapados en los defectos. De esta manera, éstos cambian su estado de carga, y pueden ser detectados a través de alguna técnica de caracterización eléctrica.

El método convencional usado es el de la inyección de electrones por avalancha⁸. La figura 1.4 ilustra claramente dicho método. Aplicando al sistema un voltaje periódico (sinusoidal, cuadrado o en diente de sierra) de alta frecuencia, se consigue el doblado de las bandas del silicio. Si el campo en el óxido es lo suficientemente intenso, se produce una situación de depleción de portadores mayoritarios (huecos en el caso de un sustrato p-Si) en la superficie del semiconductor. Esta situación se alcanza en el tiempo t_1 de la figura. Durante el intervalo de tiempo t_A se produce una situación de avalancha, donde los electrones excitados de la banda de valencia del semiconductor a la banda de conducción son acelerados por efecto del campo eléctrico en la zona de depleción hacia la intercara SiO₂/Si

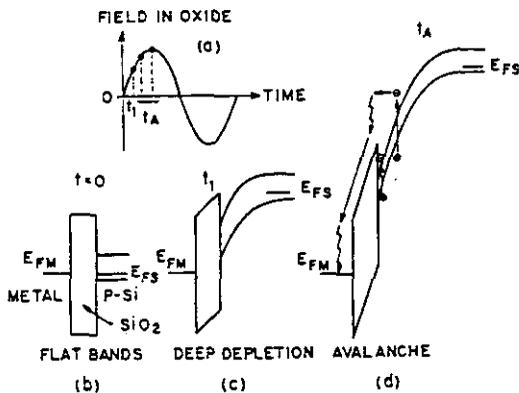


Figura 1.4: Método de inyección por avalancha (tomado de la referencia 8).

Parte de estos electrones adquieren suficiente energía como para superar la barrera

de potencial de la intercara, y pasar a la banda de conducción del SiO_2 . En el óxido, estos electrones se termalizan rápidamente al fondo de la banda de conducción en un espesor de unos 30 Å, moviéndose a través del óxido por efecto del campo eléctrico. Estos electrones pueden ser capturados de acuerdo a un proceso como el descrito en la figura 1.3. Una vez que se supera el valor de pico del campo eléctrico externo, la avalancha se termina, completándose el ciclo. Por lo tanto, por cada uno de estos ciclos, se inyecta un pulso de electrones durante el tiempo t_A . La distribución de carga atrapada en el óxido se pone de manifiesto experimentalmente como un desplazamiento de la característica C-V del condensador MOS, que se mide a intervalos regulares durante la inyección de electrones. El método de inyección de electrones, combinado con el análisis de la característica C-V, se ha usado ampliamente en el estudio de los procesos de acumulación de carga en el óxido de silicio⁹⁻³²

Un ámbito bien diferente del anterior en el que cobra también gran importancia el estado de carga del óxido, o cualquier otro dieléctrico, es el relacionado con el estudio de este tipo de materiales mediante técnicas de espectroscopía de superficie. Uno de los principales problemas que se plantean en el análisis de películas delgadas de materiales aislantes mediante espectroscopía de electrones Auger o en la espectroscopía de fotoemisión por rayos x, está relacionado con los efectos de carga inducidos por el haz de electrones o la fuente de fotones. Estos efectos de carga se manifiestan experimentalmente como desplazamientos de la posición en energía de los picos del espectro, dificultando en algunos casos su identificación.

El objetivo del estudio que se presenta en esta memoria ha sido relacionar estos dos

aspectos anteriormente expuestos, utilizando como técnica de trabajo la espectroscopía de electrones Auger. El trabajo realizado a tal efecto se presenta desarrollado en los siguientes apartados. En el capítulo 2 se plantea la utilización de la espectroscopía Auger, tradicionalmente aplicada en el análisis de composición química superficial, como un método de caracterización eléctrica de películas delgadas de materiales aislantes. Se describe el sistema de adquisición de datos, expresamente diseñado para poder medir el máximo número de trampas posibles. Se establece la relación entre los desplazamientos observados en los picos Auger y las variaciones del potencial de superficie del óxido producidos por la distribución de electrones atrapados en centros de captura. Asumiendo una cinética del proceso semejante a la que se plantea en el método C-V, se obtiene la identificación de los diferentes centros, a partir de sus parámetros característicos σ y N . La influencia en los proceso de captura de dos parámetros tan importantes como son la energía primaria del haz de electrones incidente y el espesor de óxido se analiza en el capítulo 3, donde se desarrolla un modelo teórico que predice los desplazamientos de la energía del pico Auger en función de ambos parámetros. El capítulo 4 se dedica a la aplicación del método de medida a la caracterización eléctrica de películas delgadas de oxinitruros de silicio, centrándose de manera especial en los centros de captura que induce la presencia de nitrógeno en la estructura del SiO_2 . En el capítulo 5 se aborda el problema de la generación de carga positiva en el óxido de silicio, comprobándose que este dañado está directamente inducido por el propio haz de electrones. Se propone, además, un sencillo modelo que intenta explicar el origen de esta componente de carga. El

capítulo 6 estará enfocado a la influencia de los tratamientos térmicos a alta temperatura en las características eléctricas de la película, analizando su incidencia tanto en los procesos de captura electrónica como en la generación de carga positiva. Las conclusiones más importantes que se pueden extraer de este estudio son, finalmente, presentadas en el capítulo 7.

1.2 REFERENCIAS.

1. J.L. Moll. Wescon Conv.Rec. Pt. 3, 32 (1959).
2. W.G. Pfann and C.G.B. Garrett. Proc.IRE 47, 2011 (1959).
3. S.M. Sze in *"Physics of Semiconductor Devices"* (2nd edition, Wiley, N.York, 1981).
4. B.E. Deal. IEEE Trans.Electron Devices ED-27, 606 (1980).
5. J.S. Mayo, H. Mann, F.J. Witt, D.S. Peck, H.K. Gummel and W.L. Brown. Bell Syst.Tech.J. 42, 1631 (1963).
6. H.L. Hughes and R.R. Giroux. Electronics 87, 58 (1964).
7. D.J. DiMaria in *"The Physics of SiO₂ and its interfaces"* (S.T. Pantelides ed., Pergamon, N:York, 1978):
8. E.H. Nicollian and C.N. Berglund. J.Appl.Phys. 41, 3052 (1970).
9. E.H. Nicollian, C.N. Berglund, P.F. Schmidt and J.M. Andrews. J.Appl.Phys. 42, 5654 (1971).
10. T.H. Ning and H.N. Yu. J.Appl.Phys. 45, 5373 (1974).
11. J.M. Aitken and D.R. Young. J.Appl.Phys. 47, 1196 (1976).
12. J.M. Aitken, D.R. Young and K. Pan. J.Appl.Phys. 49, 3386 (1978).
13. D.R. Young, E.A. Irene, D.J. DiMaria, R.F. De Keersmaecker and H.Z. Massoud. J.Appl.Phys. 50, 6366 (1979).

14. R.R. Razouk, M. Deifino, R.T. Fulks, R.A. Powell and T.O. Yep. *J.Appl.Phys.* **53**, 800 (1982).
15. A. Hartstein and D.R. Young. *Appl.Phys.Lett.* **38**, 631 (1981).
16. D.R. Young. *J.Appl.Phys.* **52**, 4090 (1981).
17. F.J. Feigl, D.R. Young, D.J. DiMaria, S. Lai and J. Calise. *J.Appl.Phys.* **52**, 5665 (1981).
18. S.K. Lai and D.R. Young. *J.Appl.Phys.* **52**, 6231 (1981).
19. S.K. Lai. *J.Appl.Phys.* **54**, 2540 (1983).
20. P. Balk, M. Aslam and D.R. Young. *Solid-St.Electron.* **27**, 709 (1984).
21. Y. Nissan-Cohen, J. Shappir and D. Frohman-Bentchkowsky. *J.Appl.Phys.* **58**, 2252 (1985).
22. Y. Nissan-Cohen, J. Shappir and D. Frohman-Bentchkowsky. *J.Appl.Phys.* **60**, 2024 (1986).
23. T.B. Hook and T.P. Ma. *Appl.Phys.Lett.* **48**, 1208 (1986).
24. V. Lakshmana, A.S. Vengurlekar and K.V. Ramanathan. *J.Appl.Phys.* **62**, 2337 (1987).
25. H. Miki, M. Noguchi, K. Yokogawa, B.W. Kim, K. Asada and T. Sugano. *IEEE Trans.Electron Devices* **ED-35**, 2245 (1988).
26. D.J. DiMaria and J.W. Stasiak. *J.Appl.Phys.* **65**, 2342 (1989).
27. T. Nishida and S.E. Thompson. *J.Appl.Phys.* **69**, 3986 (1991).
28. K.S. Krisch, B.J. Gross and C.G. Sodini. *J.Appl.Phys.* **70**, 2185 (1991).
29. D.J. DiMaria and J.H. Stathis. *J.Appl.Phys.* **70**, 1500 (1991).
30. J.A. Lopez-Villanueva, J.A. Jimenez-Tejada, P. Cartujo, J. Bausells and J.E. Carceller. *J.Appl.Phys.* **70**, 3712 (1991).
31. V. Vasudevan and J. Vasi. *J.Appl.Phys.* **70**, 4490 (1991).
32. D.D. Xie and D.R. Young. *J.Appl.Phys.* **70**, 2755 (1991).

2

Desarrollo experimental.

2.1 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER.

2.1.1 El efecto Auger.

El efecto Auger, descubierto por P. Auger en 1925¹, consiste en la emisión no radiativa de un electrón al producirse un hueco en un nivel interno del átomo. Cuando una muestra es bombardeada con un haz de electrones, éste crea vacantes en un nivel interno E_x de los átomos. Un electrón de un nivel E_y cae para llenar esa vacante, y la energía de este proceso de estabilización puede invertirse de dos maneras (ver figura 2.1):

- a) Emisión de un fotón de rayos x (decaimiento radiativo), con una energía

$$E = E_x(Z) - E_y(Z) \quad (2.1)$$

- b) Transferencia de esta energía a un electrón de un nivel E_z . Si la energía transferida es suficiente, este electrón saldrá del sólido con una energía cinética

$$E_k = E_x(Z) - E_y(Z) - E_z(Z') \quad (2.2)$$

Este electrón se conoce como *electrón Auger*. La energía del nivel E_z debe incluir una pequeña corrección que tenga en cuenta el hecho de que la posición

de los niveles de energía cambia al estar el átomo ionizado, estado en el que se encuentra cuando el electrón Auger va a emitirse.

Para energías de desexcitación menores de 2 kV, la probabilidad de que se produzca el proceso Auger (b) es prácticamente la unidad. Como notación habitual, la transición Auger descrita en la figura 2.1 se denomina una transición $E_1E_2E_3$ del elemento en cuestión. Todos los elementos con $Z > 2$ presentan transiciones Auger en un rango de energías de 0 a 2000 eV.

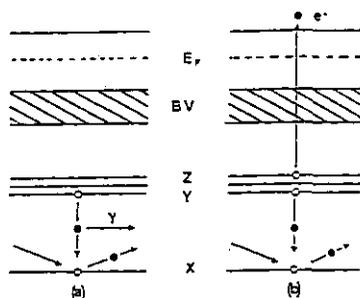


Figura 2.1: Esquema de una transición radiativa (a) y Auger (b).

2.1.2 Espectroscopía de electrones Auger (AES)

En 1953, Lander² sugirió la utilización de los electrones Auger como técnica para el estudio de superficies, idea que es recogida por Harris^{3,4}, quien transformó un

equipo de LEED convencional en un equipo de espectroscopía Auger. Introdujo la diferenciación mediante un amplificador lock-in del espectro de energías recogido en el analizador, lo que permitía distinguir de una forma mucho más clara los picos Auger del espectro. En 1969, Palmberg y col.⁵ introdujeron el analizador cilíndrico CMA (*Cylindrical Mirror Analyser*), que mejora de manera considerable la relación señal-ruido, dejando establecida la configuración básica de la espectroscopía. Hoy en día, la espectroscopía de electrones Auger es una de las técnicas más establecidas de análisis de superficies⁶.

De las características más importantes de la espectroscopía Auger, dos son las que más nos interesan en este trabajo:

- 1.- La energía cinética de los electrones Auger, dada en la ecuación (2.2), depende exclusivamente del elemento que estemos analizando y del entorno químico que le rodea. Por lo tanto, para un elemento dado, *la posición en energía de los picos Auger es fija.*
- 2.- Los electrones Auger sufren gran cantidad de interacciones de tipo inelástico. Por lo tanto, en el espectro de energía sólo contribuyen a la formación del pico Auger aquellos electrones provenientes de los primeros 5-30 Å: *la técnica tiene una alta sensibilidad superficial.*

En relación con la primera de estas características, uno de los problemas más típicos de la espectroscopía aparece en el estudio de materiales aislantes. En estos materiales, se producen fenómenos de acumulación de carga⁷, que conllevan la aparición de campos eléctricos que desplazan el espectro de electrones, dificultando

en ocasiones la identificación de los picos. Esta variación en la carga neta del óxido origina una variación del potencial de superficie de la muestra. Si llamamos V_s a la variación de este potencial de superficie, la energía cinética del electrón Auger, dada por la ecuación (2.2), se verá modificada de la siguiente forma

$$E_k = E_x(Z) - E_f(Z) - E_f(Z') - V_s \quad (2.3)$$

donde la energía viene expresada en eV. El último término de la ecuación (2.3) corresponde al desplazamiento en energía de la posición del pico Auger. Como se expondrá en el apartado siguiente, es precisamente el análisis de estos desplazamientos lo que va a permitir estudiar los procesos de acumulación de carga en películas delgadas de materiales aislantes.

2.1.3 Aplicación de AES a la caracterización eléctrica.

Cuando se estudia mediante AES una película delgada de un dieléctrico, se observa un desplazamiento de la posición en energías de los picos Auger en función del tiempo de irradiación. En la figura 2.2 se muestra el pico Auger derivado correspondiente a la transición KLL (272 eV) del carbono superficial en una película de SiO_2 de 740 Å de espesor. El pico se registró a intervalos regulares de tiempo en el mismo punto de la muestra. El desplazamiento en energía de la posición del mínimo al final del experimento es de 4 eV. Este desplazamiento está originado por la variación en el potencial de superficie de la muestra como consecuencia de la aparición de campos eléctricos asociados a una variación de la carga neta en el óxido.

Como ya se señaló en la introducción, el SiO_2 presenta defectos estructurales que

actúan como centros de captura electrónica. Estos centros pueden atrapar aquellos electrones del haz primario que hayan perdido suficiente energía por interacciones con el sólido, o electrones generados en la muestra por el propio haz. Esta distribución de

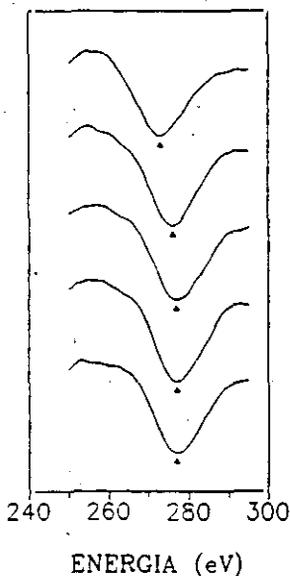


Figura 2.2: Desplazamientos del pico C(KLL) en función del tiempo de irradiación.

carga atrapada genera una distribución de potencial a lo largo del espesor del óxido. Para una trampa i de densidad en volumen N_i y sección eficaz de captura σ_i , la ecuación que nos da el ritmo de llenado de las trampas es^{8,9}

$$\frac{dn_i}{dt} = N_{tr} \sigma_i (N_i - n_i) \quad (2.4)$$

donde n_i es la densidad de trampas llenas cuando se ha inyectado una densidad de carga de N_{tr} electrones/cm². En esta formulación no se tiene en consideración posibles efectos simultáneos de desocupación de las trampas. La integración de la ecuación (2.4) nos da la densidad de trampas ocupadas en función de la densidad de carga inyectada

$$n_i = N_i (1 - e^{-\sigma_i N_{tr}}) \quad (2.5)$$

La figura 2.3 es una representación gráfica de la ley exponencial dada en la ecuación (2.5).

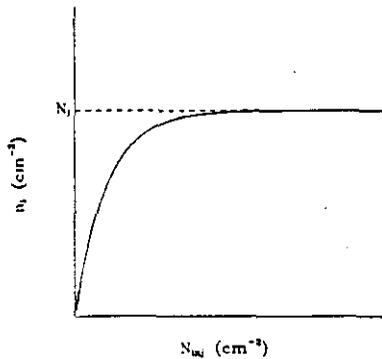


Figura 2.3: Representación de la cinética de llenado de una trampa según la ecuación (2.5)

La distribución de potencial en el óxido asociada a la distribución de carga dada

en la ecuación (2.5) se obtiene por integración de la correspondiente ecuación de Poisson

$$\frac{d^2 V(z, N_{inj})}{dz^2} = - \frac{e N_i (1 - e^{-\sigma_i N_{inj}})}{\epsilon} \quad (2.6)$$

donde se ha supuesto una densidad de trampas uniforme en todo el espesor del óxido. ϵ es la constante dieléctrica del aislante, y z es la coordenada en la dirección del espesor de la lámina ($z=0$ corresponde a la intercara aislante/sustrato). Integrando dos veces la ecuación (2.6), y particularizando para el espesor del óxido ($z=d_{ox}$)

$$V_s(N_{inj}) = - \frac{e N_i d_{ox}^2}{2\epsilon} (1 - e^{-\sigma_i N_{inj}}) \quad (2.7)$$

La ecuación (2.7) representa el potencial de superficie V_s en una lámina de óxido de espesor d_{ox} originado por la cinética de llenado de la trampa i . De una forma general, esta ecuación se debe expresar como una sumatoria extendida a todas las i -trampas que intervienen en los procesos de captura

$$V_s(N_{inj}) = - \sum_i \frac{e N_i d_{ox}^2}{2\epsilon} (1 - e^{-\sigma_i N_{inj}}) \quad (2.8)$$

En el capítulo 3, se asociarán los desplazamientos de los picos Auger con variaciones del voltaje de superficie debidos a procesos de captura electrónica y, por tanto, representados por la ecuación (2.7). Una vez establecida esta relación, se podrán obtener los parámetros característicos σ y N de las trampas involucradas a partir del estudio de la cinética de estos desplazamientos. En definitiva, la

espectroscopía de electrones Auger, tradicionalmente relacionada con la caracterización composicional, *puede aplicarse a la caracterización eléctrica de láminas delgadas de aislantes* (determinación de los parámetros característicos de los centros de captura).

2.2 DESCRIPCION DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

El trabajo experimental presentado en esta Tesis se ha llevado a cabo en un microscopio de barrido Auger (SAM) comercial, modelo JEOL-JAMP10S. En este tipo de equipo, se combina la espectroscopía de electrones Auger con la microscopía de barrido, lo que permite hacer análisis de tipo local, ya que

- el haz primario de electrones puede focalizarse mediante lentes magnéticas hasta un tamaño de 50 nm.
- al ser un microscopio de barrido, se puede localizar de manera precisa el lugar de la muestra donde se quiere realizar el análisis.

En la figura 2.4 se presenta un esquema simplificado del equipo, mientras que la figura 2.5 corresponde a un esquema más detallado de la obtención de un espectro Auger derivado.

Las características más importantes del sistema experimental se señalan a continuación.

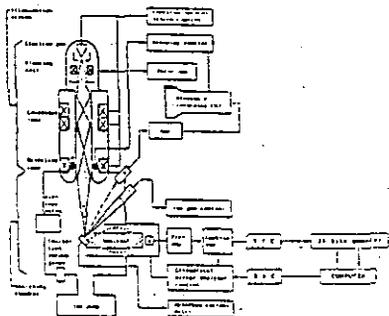


Figura 2.4: Esquema básico del equipo experimental.

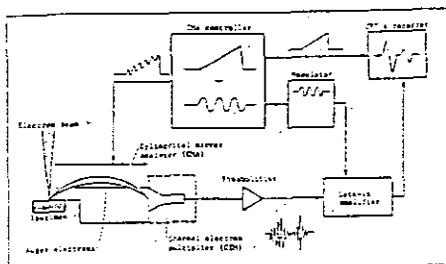


Figura 2.5: Esquema de la parte asociada a AES

2.2.1 Sistema de vacío.

Los experimentos se han realizado en condiciones de ultra-alto-vacío (UHV), con una presión base de $4 \cdot 10^{-10}$ Torr. (medida con un manómetro Bayard-Alpert) en la cámara de análisis. Estas condiciones se consiguen mediante la acción combinada de una bomba iónica (con una velocidad de evacuación de 200 l/s) y una bomba de sublimación de titanio (1600 l/s). Adicionalmente, una segunda bomba iónica (32 l/s) actúa sobre la columna del microscopio. La introducción de muestras se realiza a través de una precámara evacuada por una bomba turbomolecular (110 l/s) apoyada por una bomba rotatoria (100 l/min). En la figura 2.6 se presenta el esquema de este sistema de vacío.

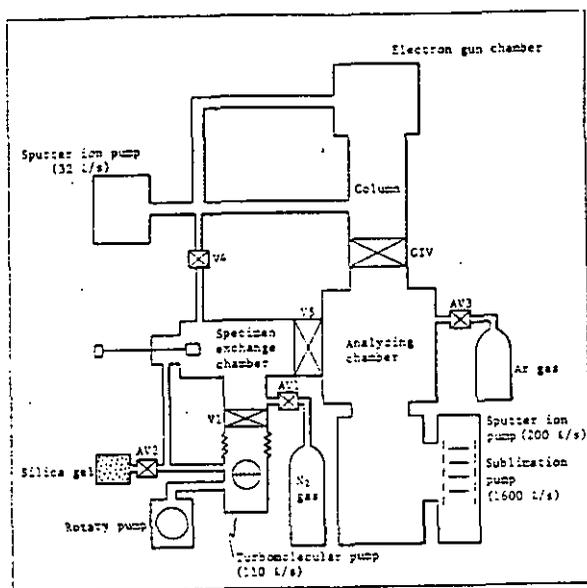


Figura 2.6: Esquema del sistema de vacío.

2.2.2 Microscopía electrónica.

El cañón de electrones está constituido por un filamento de LaB_6 policristalino de alta estabilidad de emisión. Para asegurar dicha estabilidad, el filamento se somete a un caldeo previo durante media hora. En las condiciones típicas de trabajo se obtienen emisiones entre $30\text{-}50\ \mu\text{A}$ con una corriente de 2 A a través del filamento. El haz de electrones emitido puede ser acelerado a una energía E_p de 1, 2, 3, 5 ó 10 kV, e incide perpendicularmente a la muestra, que se sitúa sobre un portamuestras de cobre acoplado a un manipulador que permite desplazamientos de $\pm 10\ \text{mm}$. en las direcciones X e Y (en el plano de la muestra). El sistema óptico de la columna del

microscopio está compuesto por (ver figura 2.4)

- Lente condensadora: hace converger el haz de electrones y controla la corriente de haz.
- Lente objetivo: focaliza el haz sobre la muestra.
- Carrete de alineamiento del haz.
- Bobina correctora del astigmatismo.
- Bobina de barrido del haz.

Este conjunto de lentes permite focalizar el haz hasta un diámetro $D_h = 50$ nm. Este diámetro puede aumentarse de manera controlada a 5, 10, 30, 50 ó 100 μm . Mediante un picoamperímetro se mide la corriente absorbida en la muestra, I_m , cuyo valor normal de trabajo suele estar comprendido entre 10^{-8} y 10^{-6} A. Para los experimentos que se presentan en este trabajo, los valores típicos de estos parámetros característicos han sido:

$$E_p = 1\text{-}3 \text{ kV}$$

$$I_m = 10^{-8} \text{ A}$$

$$D_h = 100 \mu\text{m}$$

Estos dos últimos valores dan una densidad de corriente inyectada de $1.3 \cdot 10^{-4}$ $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. La elección de los valores de I_m y D_h va dirigida a minimizar en lo posible el valor de la densidad de corriente inyectada. Existen dos razones importantes para buscar esta minimización. La primera es que, como se verá más adelante, es de gran interés medir secciones eficaces de captura $\geq 10^{-18}$ cm^2 , para lo cual no se pueden emplear densidades de inyección altas. La segunda razón es intentar evitar en lo

posible efectos de dañado composicional de la película de SiO₂ inducido por bombardeo electrónico¹⁰. Para minimizar la densidad de corriente en la muestra, hay que aumentar el valor de D_h y disminuir el de I_m . El máximo valor de D_h es de 100 $\mu\text{m.}$, y el mínimo valor de I_m compatible con una aceptable relación señal-ruido en la obtención del espectro Auger es $\approx 10^{-8}$ A.

2.2.3 Espectroscopía de electrones Auger.

Una vez que los electrones Auger son emitidos al incidir sobre la muestra el haz de electrones primarios, se discriminan en energía mediante un analizador cilíndrico CMA^{6,11} de paso simple. La rampa de voltaje del CMA está modulada por una señal sinusoidal de amplitud pequeña y una frecuencia de 10 kHz. A la salida del analizador se tiene una señal modulada a esa misma frecuencia, que se amplifica en un CEM (*Channel Electron Multiplier*). Tras pasar por una etapa preamplificadora, la señal se lleva a un amplificador lock-in (modelo ITHACO-3962), donde se sintoniza el primer armónico, que corresponde a la primera derivada de la señal¹². Esta señal analógica se convierte en número de cuentas mediante un convertidor voltaje-frecuencia (VFC) de 16 bits de resolución y 2.5 MHz de rango, y una tarjeta contadora de 32 bits, conectada a un ordenador (modelo LINK). De esta manera, se obtiene en el ordenador el espectro derivado $dN(E)/dE$ digitalizado, como un conjunto de canales, cada uno de ellos asociado a una energía del CMA, de altura proporcional al número de cuentas, y separados entre ellos por un paso de energía constante (ver figura 2.7)

CEM	{	* Ganancia del CEM: 10^5
DIGIT.	{	* Resolución del VFC: 16 bits
		* Resolución del contador: 32 bits
		* Resolución del DAC: 16 bits

2.3 DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS

Las muestras que se han utilizado en este trabajo son películas delgadas de SiO_2 crecido sobre Si, con espesores variables entre 300 y 2000 Å, y sometidas en algunos casos a tratamientos de nitruración para obtener lo que se conoce en la literatura como oxinitruro de silicio (SiO_xN_y). La elección de este dieléctrico es debida a que el sistema SiO_2/Si ha sido ampliamente estudiado^{13,14} dada su gran importancia tecnológica en el ámbito de los dispositivos de Si basados en la estructura Metal-Oxido-Semiconductor (MOS). Además, existe un gran número de trabajos (véase como ejemplo las ref. 9-31 del capítulo 1) orientados a la caracterización eléctrica del SiO_2 mediante la técnica convencional de inyección de electrones. Estos datos nos van a permitir comprobar en un primer paso la validez de los resultados que se han obtenido mediante la caracterización Auger. En los siguientes apartados se expondrán las características más importantes de las muestras estudiadas.

2.3.1 Oxinitruros de silicio.

Se han estudiado películas delgadas de SiO_2 , obtenidas por oxidación térmica de

un sustrato de Si(100) dopado con B ($p=3.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). El óxido fue crecido a 950°C en una atmósfera mezcla de O_2/N_2 en una proporción 1:1, y posteriormente las películas fueron tratadas térmicamente en atmósferas de N_2 (muestras que llamaremos OXNA) y NH_3 (muestras OXNB) para su nitruración. En ambos casos, la temperatura de tratamiento fue de 1200°C . Una información más detallada de los procesos de crecimiento y nitruración, composición y características eléctricas se encuentra en la referencia 15. Los espesores de las películas, medidos con un elipsómetro, eran de 660 \AA para las muestras OXNA y 740 \AA para las muestras OXNB.

Para favorecer el contacto eléctrico con el portamuestras, se evaporó en la cara posterior de la oblea de Si una capa de Al. En algunos casos, se evaporó en la superficie del óxido una capa transparente de Al, con un espesor estimado de alrededor de una monocapa, con el fin de medir los desplazamientos del pico de Al oxidado (54 eV). Al ser un pico de energía menor a la del pico de Si, se puede medir con mayor precisión. En la figura 2.8 se presenta un espectro Auger típico para la superficie de estas muestras.

2.3.2 Oxidos de silicio.

Con objeto de estudiar la dependencia de los parámetros característicos de los centros de captura con el espesor del óxido, así como de analizar los efectos de dañado de la intercara SiO_2/Si por la irradiación del haz de electrones, se prepararon una serie de películas delgadas de SiO_2 (muestras OXC) de los siguientes espesores: 2020 \AA (OXC1), 980 \AA (OXC2) y 305 \AA (OXC3). Estas muestras se crecieron sobre

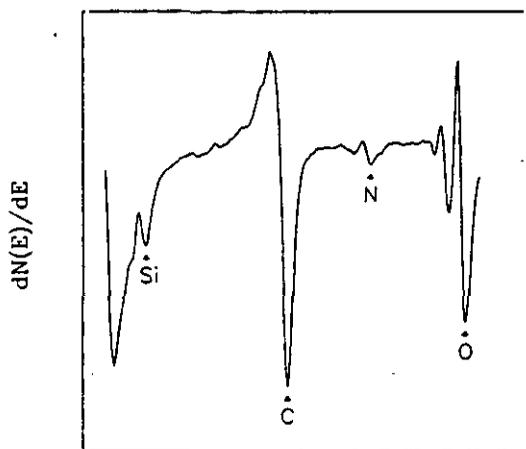


Figura 2.8: Espectro Auger de la superficie de una muestra OXNB

un sustrato de Si(100) dopado con B ($p=1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). La oxidación se realizó a 1050°C en atmósfera de O_2 seco y tiempos variables, con un tratamiento final de estabilización de 15 minutos en N_2 . Tras eliminar el óxido por la cara posterior de la oblea, se depositaron $0.5 \mu\text{m}$ de Al para la obtención de un buen contacto óhmico, que se consigue mediante un tratamiento posterior a 435°C en forming gas (90% N_2 , 10% H_2). Esta serie de muestras se crecieron en el C.N.M. de Barcelona. La figura 2.9 corresponde a un espectro Auger de la superficie de una de estas muestras

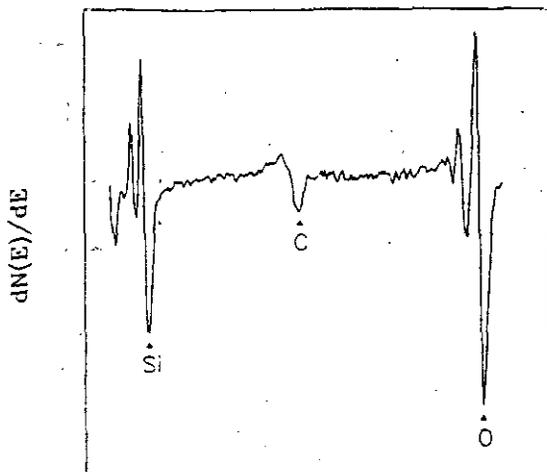


Figura 2.9: Espectro Auger correspondiente a la superficie de una muestra OXCl.

2.4 METODOS DE MEDIDA

Como ya se señaló en el apartado 2.1.3, la aplicación de la espectroscopía Auger a la caracterización eléctrica de películas delgadas de aislantes se basa en el estudio de la cinética de los desplazamientos en energías del espectro Auger. En este sentido, el desarrollo y puesta a punto del método de medida para la realización de dicho estudio constituye una de las contribuciones a destacar en el presente trabajo. La adquisición de espectros en el modo derivado se realiza de forma automática mediante un programa que se ha desarrollado en la propia Unidad Estructural. La figura 2.10 presenta un diagrama de flujo simplificado de este programa.

Los métodos de medida que se han empleado en este trabajo para abordar el estudio de la cinética de desplazamientos Auger han sido dos. El primero de ellos

consiste en la medida directa de éstos a partir de la posición del mínimo de energía del pico Auger, mientras que el segundo método está basado en la medida indirecta de los desplazamientos.

2.4.1 Método del mínimo.

En este método se hace uso de la adquisición temporizada de espectros (ver figura 2.10). Se selecciona como región de medida un intervalo de energía de unos 15 eV en torno al mínimo del pico Auger que se va a estudiar, y se obtienen medidas de esta región un número determinado de veces, a intervalos regulares de tiempo Δt . La posición del mínimo se calcula ajustando a una parábola el espectro en esta región, y calculando el mínimo de cada parábola. El valor correspondiente al primer espectro, $E_{(1)}$, se toma como referencia para el cálculo de los desplazamientos de energía ΔE ; para un espectro n , con un mínimo calculado en $E_{(n)}$, se define el desplazamiento como

$$\Delta E = E_{(n)} - E_{(1)} \quad (2.9)$$

Los valores así obtenidos se representan tomando como variable en el eje de abscisas la densidad de carga inyectada, N_{inj} , que estará determinada por la intensidad de corriente sobre la muestra y el tiempo de incidencia. Para un espectro n , esta densidad de carga se calcula como

$$N_{inj} = \frac{I_m}{eS} [n t_e + (n - 1) \Delta t] \quad (2.10)$$

donde S es el área de incidencia del haz de electrones sobre la muestra, t_e es el tiempo

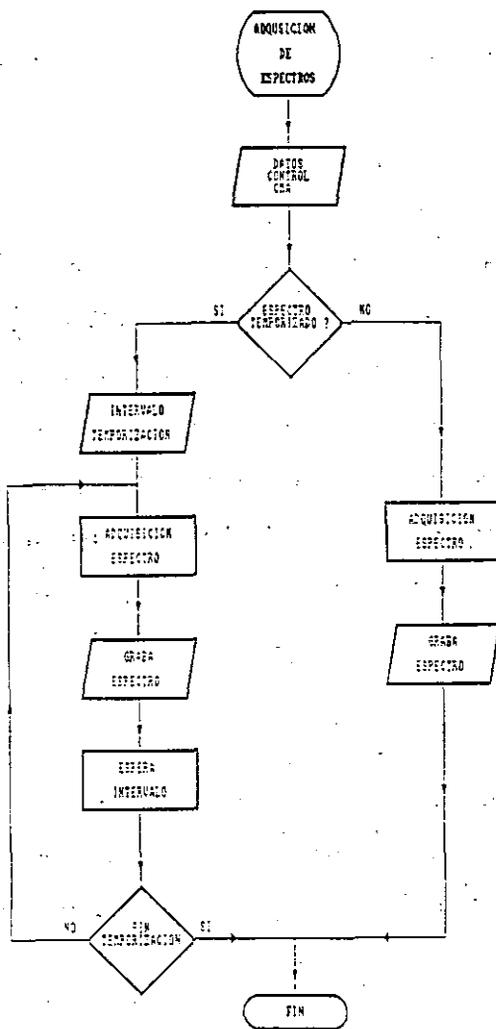


Figura 2.10: Diagrama de flujo del programa de adquisición Auger.

que se emplea en la adquisición del espectro y Δt el intervalo de tiempo entre dos

espectros consecutivos. El valor de la intensidad de corriente en muestra I_m se mide haciendo incidir el haz de electrones directamente sobre el portamuestras de Cu y no sobre la muestra aislante, con el fin de evitar añadir resistencias a tierra extras que distorsionen la medida. Al final de cada experimento se comprueba de nuevo el valor de I_m sobre el portamuestras para asegurar que la intensidad se ha mantenido constante.

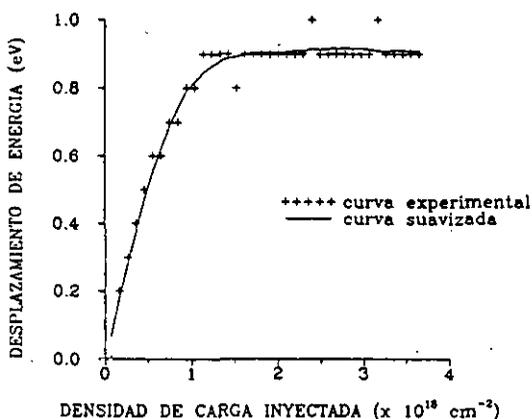


Figura 2.11: Desplazamientos en energía del pico Al(LVV) en una muestra OXNA utilizando el método del mínimo.

En la figura 2.11 se representa una curva experimental típica correspondiente a los desplazamientos en energía obtenidos por este método en una muestra OXNA. Las condiciones experimentales que se utilizaron fueron las siguientes:

- $E_p = 3 \text{ kV}$
- $I_m = 2 \cdot 10^{-8} \text{ A}$
- $\Delta Q_1 = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ C/cm}^2$
- $\Delta Q_2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$
- $\Delta Q_T = 0.58 \text{ C/cm}^2$

donde ΔQ_1 es la densidad de carga que se inyecta durante la adquisición de cada punto de la curva, ΔQ_2 es la densidad de carga inyectada entre dos puntos consecutivos y ΔQ_T es la densidad total de carga inyectada. En general, se va a trabajar con curvas de desplazamiento suavizadas (ver figura 2.11) mediante un método de splines cúbicos. El grado de suavización elegido garantiza que no se pierde información relevante, facilitando en cambio el análisis de los resultados obtenidos.

La principal ventaja de este método es su extremada sencillez, ya que se puede aplicar con cualquier soporte convencional de software de adquisición de espectros Auger. Sin embargo, como se verá más ampliamente en el capítulo siguiente, el estudio de la cinética de las curvas obtenidas por este método permite acceder únicamente a las trampas con secciones eficaces de captura mayores que $5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Debido a la magnitud del tiempo requerido para la adquisición del espectro, se produce un llenado significativo de las trampas más rápidas en las etapas muy iniciales del experimento. Estas trampas rápidas, con secciones eficaces $\sigma \geq 10^{-17} \text{ cm}^2$, tienen gran interés en películas delgadas de oxinitruros^{16,17}. Suponiendo que se trabaja con una intensidad de corriente $I_m = 1 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ y desfocalizando al máximo el diámetro del haz, $D_b = 100 \text{ }\mu\text{m}$, la densidad de corriente inyectada que se obtiene es de $1.3 \cdot 10^{-4}$

A/cm². En estas condiciones es fácil ver, teniendo en cuenta la cinética descrita en la ecuación (2.5), que una trampa que tuviera una sección eficaz $\sigma=3\cdot 10^{17}$, estaría saturada al 50% en un intervalo $t\approx 30$ seg., que corresponde aproximadamente al primer punto experimental de la curva, con lo cual sería prácticamente imposible de detectar. Para conseguir medir estas trampas es necesario, por tanto, reducir el tiempo de adquisición de cada punto de la curva. Esta necesidad de medir secciones eficaces rápidas llevó al desarrollo de un nuevo método de medida.

2.4.2 Método de la pendiente.

Este método de adquisición, requiere la medida del número de cuentas en un único canal de energía para determinar el desplazamiento que ha sufrido el pico Auger. Esto supone una importante reducción del tiempo de adquisición de cada punto experimental y, consecuentemente, de la densidad de carga inyectada en cada punto. Para que este método sea válido, se han de satisfacer las siguientes dos condiciones:

- a) El canal de medida, que llamaremos *canal de control*, ha de estar en la zona de máxima pendiente del pico en su forma derivada, es decir, entre el máximo y el mínimo del mismo.
- b) Esta pendiente debe permanecer constante a lo largo del experimento.

La figura 2.12 representa un pico Auger ideal, antes (A) y después (B) de un tiempo de irradiación t . La pendiente del pico, P , se determina a partir de la diferencia entre el número de cuentas medidos entre los canales 1 y 2

$$P = \frac{C_{1(A)} - C_{2(A)}}{d} \quad (2.11)$$

donde C_i es el número de cuentas en el canal i , y d es la diferencia en energía entre los canales 1 y 2. En este caso, el canal 1 va a ser el canal de control. El desplazamiento D que ha experimentado el pico viene dado por

$$D = \frac{C_{1(B)} - C_{1(A)}}{P} \quad (2.12)$$

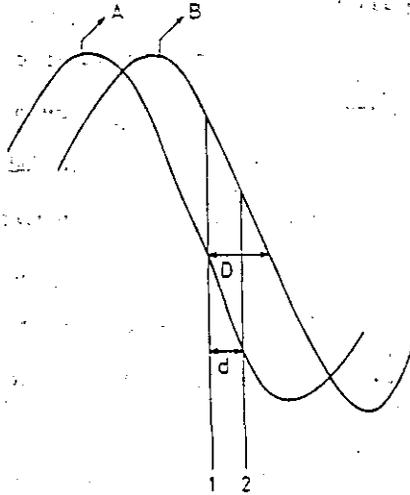


Figura 2.12: Pico Auger ideal antes (A) y después (B) de un tiempo de irradiación t . D es el desplazamiento experimentado por el pico.

simplemente aplicando semejanza de triángulos en la figura 2.12. La ecuación (2.12) relaciona, a través de la pendiente, el desplazamiento del pico con la diferencia de cuentas medida en el canal de control.

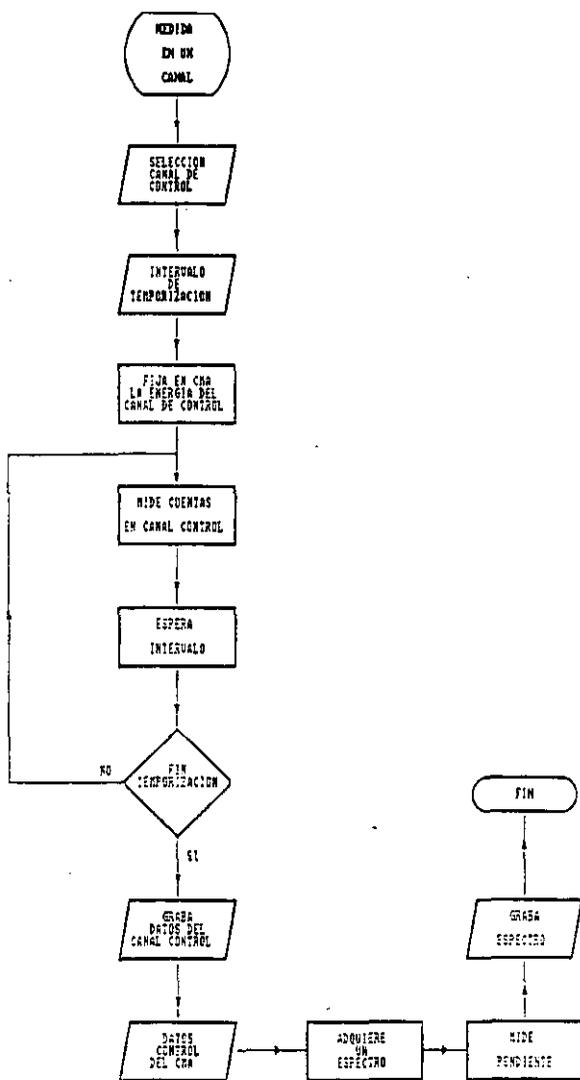


Figura 2.13: Diagrama de flujo del programa utilizado en el método de la pendiente.

Para aplicar este método, se ha desarrollado una variación del programa de

adquisición de espectros de acuerdo con el diagrama de flujo que se representa en la figura 2.13. Básicamente, consiste en adquirir de manera temporizada el número de cuentas en un canal previamente establecido, fijando una sola energía para el CMA.

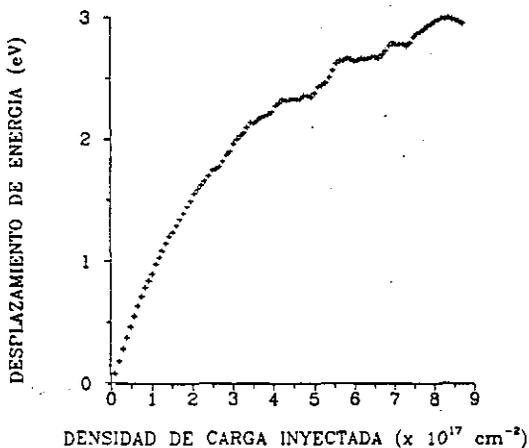


Figura 2.14: Desplazamientos del pico C(KLL) en una muestra OXNA medidos por el método de la pendiente.

En la figura 2.14 se representan los resultados obtenidos en la misma muestra OXNA, utilizando las siguientes condiciones experimentales

- $E_p = 3 \text{ kV}$
- $I_m = 1 \cdot 10^{-8} \text{ A}$
- $\Delta Q_1 = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ C/cm}^2$
- $\Delta Q_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$
- $\Delta Q_7 = 0.14 \text{ C/cm}^2$

En este caso, los desplazamientos corresponden al pico C(KLL) de carbono superficial en la muestra. Como se puede comprobar en la figura 2.8, es el más intenso del espectro, y por lo tanto se obtiene una mejor relación señal-ruido en la medida del número de cuentas en el canal de control. Por otro lado, esta contaminación superficial no puede eliminarse mediante el método tradicional de bombardeo con iones (normalmente Ar^+), ya que este bombardeo produce un dañado de la superficie¹⁸ que puede cambiar el potencial de superficie inicial de la misma. En general, la densidad de carga inyectada en cada punto puede disminuirse hasta un factor de 50 utilizando este método.

Como comprobación, se ha realizado una comparación entre ambos métodos de medida de desplazamientos. En una muestra OXNB se ha medido el pico completo de C ($E_p = 1$ kV, $I = 5 \cdot 10^{-5}$ A/cm²), y se han obtenido los desplazamientos en energía del mismo tanto por el método del mínimo como por el de la pendiente (eligiendo un canal del espectro como canal de control)

En la figura 2.15 se observa que el acuerdo entre ambos métodos es muy satisfactorio. La figura 2.16 muestra la variación de la pendiente del pico a lo largo del experimento (normalizada al valor de la pendiente del primer espectro). La máxima variación que se observa es menor del 10% en cualquier caso, por lo que la condición de aplicación del método (pendiente constante) se verifica de manera razonable.

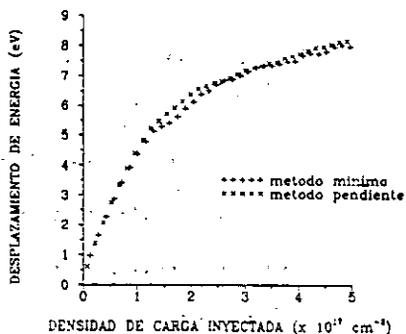


Figura 2.15: Desplazamientos de pico C(KLL) en una muestra OXNB medidos por el método del mínimo y el de la pendiente.

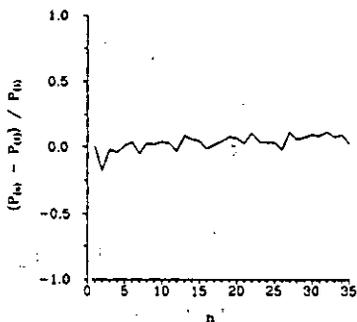


Figura 2.16: Variación normalizada de la pendiente del pico de C a lo largo del experimento.

En definitiva, la gran ventaja del método de la pendiente es una sensible reducción del tiempo de adquisición de los puntos de la curva de desplazamientos. De esta manera:

- a) El primer punto de la curva, que se toma como origen de desplazamientos, se obtiene con una densidad de carga inyectada hasta 50 veces menor, por lo que los procesos de captura electrónica influyen bastante menos en la determinación de este origen. Para las densidades de corriente que se han utilizado normalmente, las contribuciones de trampas con secciones eficaces $\sigma \leq 10^{-17} \text{ cm}^2$ son prácticamente despreciables en el primer punto de la curva.
- b) Se pueden estudiar cinéticas de captura correspondientes a trampas con secciones eficaces $\sigma \approx 10^{-17} \text{ cm}^2$. Para una misma densidad de carga inyectada, el número de puntos que se obtiene es mucho mayor en relación al método del mínimo, con lo que la curva queda mejor definida y se puede obtener de una

forma clara la contribución de estas trampas rápidas

2.5 REFERENCIAS

1. P. Auger, *J.Phys.Radium*, **6**, 205 (1925)
2. J.J. Lander, *Phys.Rev.* **91**, 1382 (1953)
3. L.A. Harris, *J.Appl.Phys.* **39**, 1419 (1968)
4. L.A. Harris, *J.Appl.Phys.* **39**, 1428 (1968)
5. P.W. Palmberg, G.K. Bohm and J.C. Tracy. *Appl.Phys.Lett.* **15**, 254, (1969).
6. Ver cualquier libro de técnicas de superficie, p.ej. *Practical Surface Analysis* editado por D.Briggs y M.P. Seah (Wiley, N.York 1988).
7. J.P. Vigouroux, J.P. Duraud, A. Le Moel, C. Le Gressus and D.L. Griscom. *J.Appl.Phys.* **57**, 5139 (1985)
8. T.H. Ning and H.N. Yu. *J.Appl.Phys.* **45**, 5373 (1974)
9. E.H. Nicollian, A. Goetzberger and C.N. Berglund. *Appl.Phys. Lett.* **15**, 174 (1969).
10. S. Thomas. *J.Appl.Phys.* **45**, 161 (1974)
11. D.P. Woodruff and T.H. Delchar in *Modern techniques of surface science* (Cambridge University Press 1986)
12. T. Sekine, A. Mogami, M. Kudoh and K. Hirata. *Vacuum* **34**, 631 (1984).
13. *The Physics of SiO₂ and its interfaces*, editado por S.T. Pantelides (Pergamon, N.York, 1978)
14. *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface* editado por C.R. Helms y B.E. Deal (Plenum Press, N.York 1988).
15. I. Menéndez, M. Fernández and J.L. Sacedón. *J.Vac.Sci. Technol.* **B6**, 45 (1988).

16. A. Faigon and J. Shappir. *J.Appl.Phys.* **58**, 4633 (1985)
17. A. Yankova, L. Do Thanh and P. Balk. *Solid State Electron.* **30**, 939 (1987)
18. F. Lefebvre, J.P. Vigoroux and J. Perreau. *J.Appl.Phys.* **65**, 1683 (1989)

3

Caracterización eléctrica Auger.

3.1 CARACTERIZACION AUGER A 1 kV.

3.1.1 Introducción.

El objetivo de este apartado es presentar una serie de resultados obtenidos en el estudio de las cinéticas de desplazamiento del espectro Auger en películas delgadas de SiO_2 nitruradas en diferentes condiciones (muestras OXNA y OXNB). Se trata de comprobar la validez de la propuesta realizada en el capítulo anterior, esto es, la aplicación de la espectroscopía Auger como herramienta en el estudio de las características eléctricas de películas delgadas de materiales aislantes. La razón de utilizar en esta primera parte los oxinitruros de silicio es sencilla. En los últimos 20 años, el óxido de silicio crecido térmicamente ha sido utilizado con gran éxito como óxido de puerta en dispositivos basados en estructuras MOS. Actualmente, la tendencia hacia la tecnología de integración en muy alta escala (VLSI -Very Large Scale Integration-) obliga a reducir lo más posible el espesor del óxido de puerta. Sin embargo, las películas de SiO_2 con espesores por debajo de 200 Å presentan una serie de problemas, como puede ser la facilidad para difundir impurezas (sobre todo iones Na), su tendencia a reaccionar con los electrodos del dispositivo y la dificultad que se

tiene en reproducir la calidad de dichas películas. De los materiales estudiados como candidatos a sustituir al óxido de silicio, sin lugar a dudas ha sido el oxinitruro el que mayores expectativas ha despertado. Una película de oxinitruro de silicio (SiO_2N_x) se obtiene por nitruración térmica a alta temperatura del SiO_2 . En el capítulo siguiente se expondrá de manera más detallada este proceso de nitruración. El oxinitruro presenta importantes ventajas si se compará con el óxido térmico, como pueden ser el aumento del campo de ruptura, es mejor barrera frente a la difusión de impurezas y dopantes, es menos reactivo con los electrodos de puerta, su constante dieléctrica es mayor, químicamente es más estable, y las propiedades de la intercara son similares¹⁻⁶. Además, otra de sus características más interesantes es su resistencia al dañado por radiación⁷⁻⁹. La irradiación mediante electrones, fotones, huecos, o la aplicación de campos eléctricos intensos, produce un dañado en el dieléctrico, y consecuentemente una degradación de las características eléctricas del dispositivo en cuestión. Este dañado consiste principalmente en la creación de carga positiva en la intercara, aparición de nuevos estados electrónicos en la intercara y la generación de defectos que actúan como nuevos centros de captura^{10,11}. Este endurecimiento de los oxinitruros de silicio a los efectos de la radiación presenta un gran interés, ya que en la actualidad, la tecnología VLSI ha incorporado una serie de técnicas (litografía mediante haz de electrones y rayos x. recocidos por haz de electrones, metalización por haz de electrones, etc.) en las que las muestras son irradiadas con diferentes fuentes de energía. En lo referente a este trabajo, la utilización de oxinitruros permitirá reducir el dañado que pudiera introducir el haz de electrones primarios

durante la caracterización Auger. De esta manera, los procesos de captura que se quieren estudiar estarán relacionados con defectos intrínsecos de la propia muestra más que con centros generados por irradiación. Así, los resultados que se obtienen por caracterización Auger pueden ser comparados con los obtenidos mediante la caracterización convencional C-V. Esta comparación será la que nos va a permitir comprobar la validez del método que proponemos.

3.1.2 Caracterización Auger: comprobación del método.

En la figura 3.1 se presentan los resultados obtenidos en una muestra OXNA cuando se mide el desplazamiento del pico de Al ($L_{2,3}VV$) mediante el método del mínimo. La energía del haz primario es $E_p = 1$ kV.

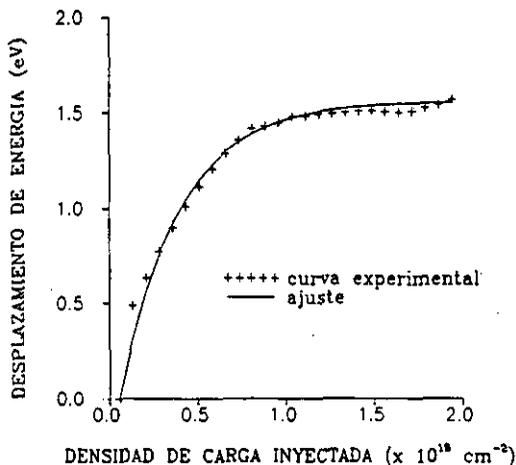


Figura 3.1: Desplazamientos del pico de Al en OXNA medidos a 1 kV con el método del mínimo.

En primer lugar, hay que resaltar el hecho de que, efectivamente, la posición en energía del pico Auger presenta un desplazamiento en función del tiempo de irradiación al que se somete la muestra. Este desplazamiento puede ser debido a una variación del entorno químico del átomo, producida por efecto del bombardeo electrónico (por ejemplo, activación de un proceso de reducción del óxido), o bien estar asociado a una variación del potencial de superficie del óxido. En las condiciones de trabajo típicas, la densidad de corriente inyectada es lo suficientemente baja como para activar un proceso de reducción¹². Por lo tanto, los desplazamientos deben estar asociados a alteraciones en el potencial de superficie. Por otro lado, el desplazamiento de la posición del pico se produce hacia energías mayores, lo que quiere decir que el potencial de superficie tiende hacia valores más bajos. Este resultado sugiere que en el óxido se ha producido una acumulación de carga negativa. Si suponemos que esta acumulación de carga está asociada a procesos de captura electrónica en el óxido, la variación del potencial de superficie debería seguir una cinética como la descrita en la ecuación (2.7). Con esta idea en mente, se intenta ajustar la curva de desplazamientos Auger a una ecuación del tipo

$$\Delta E = \Delta E_0 (1 - e^{-kN_{\text{ex}}}) \quad (3.1)$$

El ajuste de la curva experimental a la función descrita en (3.1) se llevó a cabo en un ordenador CYBER, usando la subrutina *E04FDF*¹³. Se trata de un algoritmo que encuentra el mínimo de la suma de los cuadrados de M funciones no lineales de N variables. En nuestro caso, la subrutina nos da el conjunto de parámetros $(\Delta E_0, k)$ que

minimizan la función

$$F_{err} = \sum (Y_{TEOR} - Y_{EXP})^2 \quad (3.2)$$

donde Y_{TEOR} es la curva teórica dada por la ecuación (3.1) e Y_{EXP} es la curva experimental. La ecuación (3.2) representa la desviación cuadrática de la función diferencia de ambas curvas. En definitiva, el programa devuelve los valores de ΔE_0 y k que hacen que la función (3.2) sea mínima, o lo que es lo mismo, que el ajuste entre la curva experimental y la teórica sea el mejor. Además, la subrutina proporciona información sobre la unicidad del ajuste. El proceso de ajuste se considera terminado cuando se puede asegurar la unicidad del mismo. En la figura 3.1 se presenta también la curva que mejor ajusta los datos experimentales. Como se puede comprobar, la cinética de desplazamientos se ajusta satisfactoriamente a la ley exponencial propuesta. Por tanto, si hacemos una identificación formal entre las ecuaciones (3.1) y (2.7) se tiene que el ajuste de la curva experimental de desplazamientos Auger va a permitir la caracterización de los centros de captura. Los valores de σ y N se obtienen a partir de los parámetros de ajuste que devuelve el programa, conforme a la siguiente relación

$$k = \sigma$$
$$\Delta E_0 = \frac{eNd_{ox}^2}{2\epsilon} \quad (3.3)$$

Asimismo, en la misma muestra se realizó previamente una caracterización C-V, con el fin de obtener los parámetros característicos σ y N de los centros de captura de la

lámina. Esta caracterización se llevó a cabo mediante la técnica de inyección de electrones por avalancha, con una densidad de corriente inyectada $I_{in} = 5.78 \cdot 10^5$ A·cm⁻². En la tabla 3.1 se comparan los valores de k y N (calculado a partir del valor de ΔE_0) que se han obtenido en el ajuste de la curva experimental, con los valores de σ y N obtenidos en la caracterización eléctrica C-V de esa misma muestra. El acuerdo existente entre los parámetros obtenidos por ambos métodos confirma nuestra idea de que los desplazamientos en energía del pico Auger son debidos a fenómenos de captura electrónica, ajustándose a una cinética que vienen descritas por la ecuación (3.1).

Tabla 3.1: Valores de k y N obtenidos por caracterización Auger en una muestra OXNA utilizando el método del mínimo y el de la pendiente. También se presentan los valores de σ y N obtenidos por caracterización C-V en la misma muestra (a) y valores publicados por otros autores en muestras de similares características.

Auger (1 kV)	k (cm ²)	N (cm ⁻²)
mínimo	$3.8 \cdot 10^{18}$	$1.2 \cdot 10^{12}$
pendiente	$2.2 \cdot 10^{17}$	$2.1 \cdot 10^{12}$
	$3.5 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{12}$
C-V	σ (cm ²)	N (cm ⁻²)
a)	$3.5 \cdot 10^{18}$	$1.4 \cdot 10^{12}$
Ref 15	$2 \cdot 10^{18}$	$7 \cdot 10^{11}$
Ref 17	$3.4 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{11}$

El programa de ajuste tiene en cuenta el hecho de que para adquirir el primer punto de la curva de desplazamientos se ha inyectado una cierta cantidad de carga, que habrá llenado parte de los centros de captura en estudio. El valor del parámetro ΔE_0 se

corrige en este sentido, añadiéndole el término correspondiente al desplazamiento debido a esta primera inyección. Otro punto que se debe tener en cuenta es el doblamiento de bandas que se produce en el semiconductor debido a la acumulación de carga en el óxido. Este doblamiento lleva asociado la aparición de un potencial de superficie que se superpondría al causado por la propia distribución de carga en el óxido. Los valores de este potencial de superficie, para el caso de una muestra de p-Si, con una concentración de dopantes $\geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, y en el rango de espesores de óxido $< 2000 \text{ \AA}$, nunca es mayor de -0.15 V^{14} , por lo que esta pequeña corrección al valor de ΔE_0 no se tiene en consideración.

En la tabla anterior también se presentan valores de parámetros característicos obtenidos por otros autores en muestras de similares características. Estas trampas con secciones eficaces $\sigma \approx 10^{-18} \text{ cm}^2$ se creen relacionadas con la presencia de $\text{H}_2\text{O}^{15,16,17}$

En la figura 3.2 se presenta la curva de desplazamientos del pico de C(KLL) que se obtiene en la misma muestra a 1 kV, utilizando el método de la pendiente. Nótese el hecho de que el rango de densidad de carga inyectada es un orden de magnitud menor que en el caso estudiado anteriormente. El primer punto sobre el que hay que llamar la atención es la forma de la curva. Mientras que en la figura 3.1 la curva presenta una saturación, en el caso de la figura 3.2 ésta no se llega a alcanzar. Los intentos que se realizaron para ajustar satisfactoriamente la curva de la figura 3.2 a una ecuación del tipo de (3.1) fueron fallidos; es necesario ajustar a la suma de dos exponenciales, incluyendo por lo tanto 4 parámetros. A la hora de decidir qué ajuste

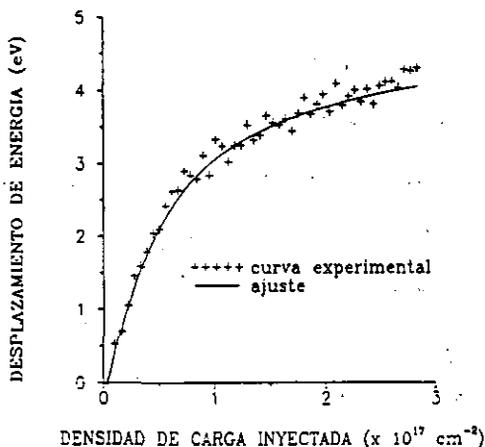


Figura 3.2: Desplazamientos del pico de C medidos en una muestra OXNA a 1 kV con el método de la pendiente.

es el más adecuado (con 2 ó 4 parámetros), además de la información sobre la unicidad del ajuste que proporciona la propia subrutina se ha utilizado el llamado criterio de información de Akaike¹⁸, que minimiza el número de parámetros que se ha de emplear en el ajuste. De todas maneras, cuatro es el número máximo de parámetros que se pueden introducir para asegurar la unicidad del ajuste.

El hecho de que se necesiten dos exponenciales en el ajuste implica la intervención de dos tipos de centros diferentes en los procesos de captura. Los resultados del ajuste se presentan en la tabla 3.1. Como se puede comprobar, se vuelven a reproducir los parámetros de la trampa más lenta. Además, se consigue detectar una nueva trampa, con una sección eficaz $\sigma \approx 10^{-17} \text{ cm}^2$. Varios autores han sugerido que esta trampa está asociada a grupos OH ligados a átomos de Si^{16,19,20}. En la curva de la figura

3.1 no se pone de manifiesto esta trampa por estar prácticamente saturada en los primeros puntos (con la dosis de carga que se había inyectado para medir el primer punto se habría llenado el 70% de esta trampa).

Si se analiza ahora la muestra OXNB con el método de la pendiente, se obtienen resultados similares. La figura 3.3 corresponde a los desplazamientos del pico C(KLL) en dicha muestra ($E_p = 1$ kV). Igualmente, se presenta su curva ajuste correspondiente. Nuevamente se necesitan dos exponenciales para ajustar esta curva. Los parámetros que se derivan del ajuste se resumen en la tabla 3.2. La caracterización Auger pone de manifiesto la existencia de dos centros de captura, con secciones eficaces de 10^{17}

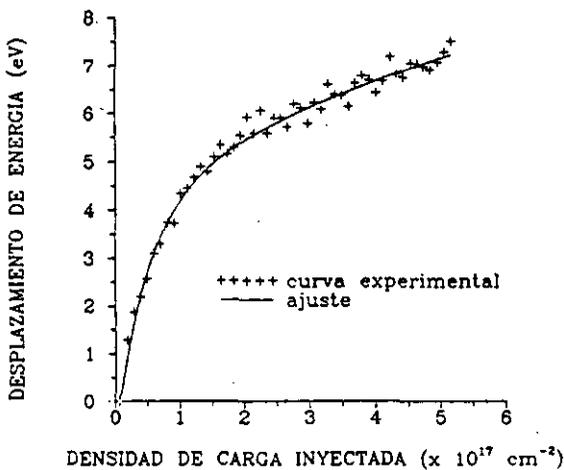


Figura 3.3: Desplazamientos del pico de C medidos en una muestra OXNB a 1 kV usando el método de la pendiente.

Tabla 3.2: Valores de k y N obtenidos por caracterización Auger en una muestra OXNB utilizando el método de la pendiente. También se presentan los valores de σ y N obtenidos por caracterización C-V en la misma muestra.

Auger (1 kV)	k (cm ²)	N (cm ⁻²)
pendiente	$2 \cdot 10^{-17}$	$2.8 \cdot 10^{12}$
	$1.2 \cdot 10^{-18}$	$3.7 \cdot 10^{12}$
C-V	σ (cm ²)	N (cm ⁻²)
	$1.8 \cdot 10^{-16}$	$2.4 \cdot 10^{12}$
	$3.4 \cdot 10^{-17}$	$2.4 \cdot 10^{12}$

y 10^{-18} cm². Como ya se señaló anteriormente, estos centros se suponen asociados a la presencia de H₂O en la lámina. Las densidades que se obtienen en esta muestra para los dos tipos de centros son del mismo orden que las obtenidas en la muestra OXNA. Como en el caso anterior, también se realizó una caracterización C-V previa de la película. En esta ocasión, la densidad de carga inyectada que se utilizó fue de $1.4 \cdot 10^{-5}$ A cm⁻². En las condiciones experimentales que se emplearon, se pudieron detectar dos tipos diferentes de trampas, con secciones eficaces de 10^{-16} y 10^{-17} cm². La primera trampa no se puede detectar utilizando el método de la pendiente, ya que su sección eficaz es muy grande y se satura en el comienzo del experimento. Los parámetros característicos que se obtienen para la segunda trampa se pueden comparar con los que se han obtenido mediante la caracterización Auger. El acuerdo entre los resultados obtenidos por ambos métodos es bastante satisfactorio. Además, por caracterización Auger se mide una trampa con $\sigma \approx 10^{-18}$ cm², que no se pone de manifiesto en la

medida C-V simplemente porque no se alcanzó el rango de carga inyectada necesario para llenarla de manera significativa. Al término del experimento de caracterización C-V, esta trampa solo estaría ocupada en torno a un 10%, siendo su contribución al desplazamiento del voltaje de banda plana despreciable.

En resumen, la confrontación de los resultados obtenidos mediante caracterización Auger en las muestras OXNA y OXNB con los obtenidos en las mismas muestras mediante el bien conocido método de caracterización C-V, y el acuerdo que se deriva de esta confrontación, ha servido para poner de manifiesto que

- i) La identificación formal propuesta en la ecuación (3.3) es válida.
- ii) Los desplazamientos del pico Auger están asociados a procesos de captura electrónica en el dieléctrico.
- iii) Del estudio de la cinética de estos desplazamientos se pueden obtener los parámetros característicos σ (sección eficaz de captura) y N (densidad en volumen) de los centros de captura involucrados. Por lo tanto,
- iv) la espectroscopía de electrones Auger es una técnica que permite realizar una caracterización eléctrica de películas delgadas de materiales aislantes.

3.1.3 Análisis de la dispersión de los resultados.

Con el fin de analizar la dispersión de los valores que se obtienen en la caracterización Auger, se estudiaron diferentes puntos de la misma muestra utilizando las mismas condiciones experimentales. Como ejemplo, en la tabla 3.3 se presenta un resumen de los resultados que se obtuvieron al medir los desplazamientos del pico de

C a 1 kV en diferentes puntos de una muestra OXNB. En todos los casos, las curvas se han tenido que ajustar a la suma de dos exponenciales.

Tabla 3.3: Valores de los parámetros σ y N obtenidos de curvas de desplazamiento medidas por el método de la pendiente a 1 kV en diferentes puntos de una muestra OXNB.

σ (10^{17} cm ²)	N (10^{17} cm ⁻³)	σ (10^{18} cm ²)	N (10^{17} cm ⁻³)
5.7	2.2	3.7	5
2	3.8	1.2	5
3.7	2	3.4	7.5
2.7	3.4	4	4.2
3.6	2.6	6	2.2
3.5	3.2	5	4.5

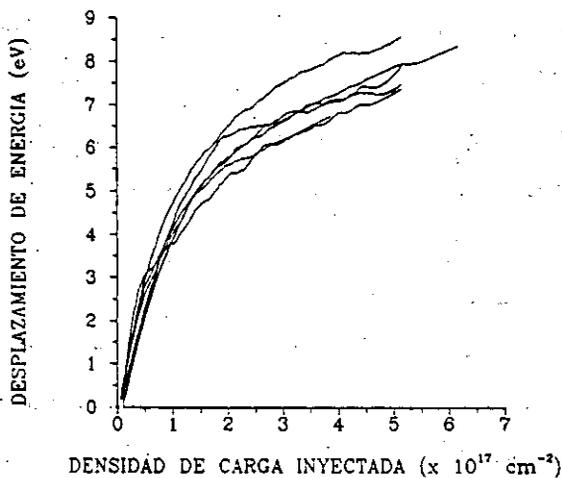


Figura 3.4: Curvas de desplazamiento del pico de C medidas en diferentes puntos de una muestra OXNB usando el método de la pendiente ($E_p=1$ kV).

En la figura 3.4 se representan las curvas de las cuales se han obtenido los parámetros de la tabla anterior. A la hora de comparar estos datos con los que aparecen en la literatura especializada, hay que tener en cuenta dos factores importantes. El primero es que en el SiO₂ el espectro de secciones eficaces que se puede presentar es casi continuo en el rango 10⁻¹⁶-10⁻¹⁹ cm² ²¹⁻²³, con lo que es difícil determinar sin ambigüedad los parámetros de estas trampas. El segundo factor es el hecho de que los diferentes tipos de centros de captura que predominan en el óxido dependen de cómo ha sido crecido ese óxido, y de los tratamientos de recocido a los que ha sido sometido²⁴. Por estas razones, los valores de los parámetros característicos de trampas en SiO₂ que se encuentran en la literatura presentan una cierta dispersión. Sirva como ejemplo la tabla 3.4, donde se recogen valores de σ y N obtenidos por diversos investigadores en películas delgadas de SiO₂.

Tabla 3.4: Diversos valores de σ y N extraídos de la literatura, obtenidos mediante caracterización C-V en películas delgadas de SiO₂ sometidas a diferentes tratamientos. Los valores de σ vienen dados en cm², y los de N en 10¹⁷ cm⁻³.

TRATAMIENTOS	$\sigma(10^{-17})$	N	$\sigma(10^{-18})$	N	$\sigma(10^{-19})$	N	Ref.
S;RPO;RPM	1.4	0.012	1.6	0.9	3.5	0.8	15
S;RPO;RPM			3.3	1.5	3.2	1	17
S	1	0.2	2	0.5			16
S;RPM					2.4	2	25
S;RPO			7.1	2.8	3.1	1.8	26
S;RPO	1	0.018	1	0.9	2	1.8	27
S;RPO;RPM			2.9	2.7	4.4	0.9	24
S;RPO			7.2	4.4	5.3	0.7	24

Las abreviaturas usadas en el apartado de tratamientos corresponden a:

- S \equiv óxido seco. El contenido en agua del oxígeno que se utiliza en la oxidación es menor que 1 ppm.
- RPO \equiv recocido que se da a la muestra después de la oxidación en una atmósfera de N_2 a 1000 °C.
- RPM \equiv recocido que se da a la muestra en N_2 o forming gas a 450 °C, después de depositar aluminio en la parte posterior de la muestra. Mejora el contacto óhmico.

A la hora de comparar nuestros resultados con los de otros autores, se va a prestar mucha más atención al orden de magnitud de los parámetros que a los valores propiamente dichos. De hecho, en los trabajos científicos sobre caracterización eléctrica mediante la técnica C-V, el dato que más se resalta es el orden de magnitud tanto de σ como de N .

3.2 DEPENDENCIA DE LOS DESPLAZAMIENTOS CON LA ENERGIA DEL HAZ. FORMALISMO DE TÉRMAZIZACION.

3.2.1 Termalización electrónica.

Todos los resultados experimentales sobre desplazamientos de picos Auger que se han expuesto hasta ahora están medidos utilizando una energía de haz primario $E_p = 1$ kV. La razón de esta elección es que, como veremos a continuación, se trata de la energía más apropiada si se quieren comparar los valores que se obtienen mediante caracterización Auger con los obtenidos por caracterización C-V, tal y como hemos

hecho.

En el método C-V, la corriente de electrones que atraviesa el óxido se consigue mediante la técnica de inyección por avalancha²⁸. Los electrones inyectados viajan a través del óxido por el fondo de la banda de conducción debido a la acción del campo en la lámina, que usualmente es del orden de MV/cm. Son precisamente estos electrones los que pueden ser capturados en defectos del óxido, ya que son inyectados con energías muy bajas (del orden de eV). Resultados experimentales²⁹⁻³¹ y simulación con métodos de Monte Carlo³² muestran que la distribución de energía media de electrones inyectados, suponiendo que el campo en el óxido sea del orden de 4 MV/cm, presenta un máximo para 2-4 eV. Esta distribución de energías queda completamente termalizada al fondo de la banda de conducción del óxido en un espesor de 30 Å (en este trabajo, el término termalización se referirá al proceso de pérdida de energía de un electrón por interacción inelástica con la distribución de fonones del sólido, hasta que se alcanza una situación de equilibrio). Por lo tanto, en la caracterización C-V, los electrones son inyectados en el óxido prácticamente termalizados.

En la caracterización Auger, la situación física que se presenta es diferente. Ahora, los electrones que se inyectan son los electrones del haz primario, con energías en el rango de los kV, es decir, tres órdenes de magnitud mayores que en el caso anterior. Estos electrones pierden su energía por interacciones con el sólido, hasta que se termalizan a una profundidad R , que se conoce como el *rango electrónico*. En principio, existen varias definiciones de rango, de acuerdo al parámetro experimental

que se está midiendo³³. En nuestro caso, utilizaremos el rango de Gruen, R_G , definido como el espesor de sólido para el cual se verifica que la energía depositada en el sólido es nula. Para elementos químicos de número atómico pequeño ($6 < Z < 15$), el rango de Gruen se puede expresar en función de la energía primaria E_p como³⁴

$$R_G = \frac{0.046}{\rho} E_p^{1.75} \quad (3.4)$$

donde ρ es la densidad del elemento. La ecuación (3.4) nos da el rango en μm cuando la energía primaria se introduce en la fórmula en kV y la densidad en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. En la tabla 3.5 aparecen los rangos calculados con la ecuación (3.4) para el SiO_2 , utilizando como densidad $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Tabla 3.5: Valores de R_G para el óxido de silicio según la ecuación (3.4).

E_p (kV)	1	2	3
R_G (Å)	181	609	1238

Como se puede comprobar, el valor del rango más pequeño corresponde a la energía de 1 kV. Si tenemos en cuenta que en los resultados presentados anteriormente, los espesores de óxido eran de 700 Å aproximadamente, los electrones de 1 kV se termalizan a una profundidad de $d_{0.1}/4$. Una vez que son termalizados, viajan por el fondo de la banda de conducción, pudiendo ser capturados en trampas, de la misma forma que ocurría en la caracterización C-V.

En definitiva, el flujo efectivo de electrones que son susceptibles de ser capturados,

es decir, el flujo de electrones termalizados, es menor que el flujo total de electrones que se inyectan. Cuando se alcanza la profundidad correspondiente al rango electrónico, se puede considerar que todos los electrones inyectados han sido ya termalizados. En la caracterización C-V, este rango es de unos 30 Å, por lo que se puede considerar desde un primer momento que el flujo efectivo es igual al flujo inyectado. En la caracterización Auger, los rangos son al menos un orden de magnitud mayores, correspondiendo a $E_p = 1$ kV la situación en que antes se termalizan. Por lo tanto, los resultados que se obtengan en este caso son los que mejor se pueden comparar con los resultados a partir de medidas C-V. De hecho, se comprobará en el siguiente apartado que los efectos del proceso de termalización en curvas de desplazamiento obtenidas a 1 kV son despreciables para películas con espesores > 500 Å y, por lo tanto, se puede considerar en todo momento el flujo total igual al flujo termalizado. Es esta, pues, la razón de elegir 1 kV como energía primaria en la caracterización Auger.

Cuando se aumenta la energía del haz de electrones ($E_p \geq 2$ kV), el espesor de óxido que necesitan los electrones para termalizarse puede pasar a ser una fracción importante del espesor total; incluso pueden no termalizarse en todo el espesor de la lámina. En este caso, el hecho de que el flujo de electrones termalizados sea menor que el flujo total no puede despreciarse. Este comportamiento dependerá de la energía E_p , que es la que controla la profundidad de penetración de los electrones, y del espesor d_{ox} del óxido. Por lo tanto, cabe esperar que aparezcan diferencias en las curvas de desplazamiento Auger cuando se varíe la energía del haz primario de

electrones.

3.2.2 Cálculo del flujo de electrones termalizados.

El objetivo de este apartado es calcular, para una energía E_e dada, la fracción del flujo total de electrones que se ha termalizado a una cierta profundidad en el óxido. Para ello, vamos a trabajar en el marco de la aproximación de frenado continuo³⁵ - Continuous-Slowing-Down-Approximation (CSDA) -.

En esta aproximación, se supone que la energía transferida en una interacción entre el electron incidente y los electrones del átomo es mucho menor que la propia energía del electron incidente. De esta manera, la secuencia de colisiones que sufre el electrón se puede considerar como un proceso de frenado continuo del mismo. A cada elemento de trayectoria del electrón, ds , se le puede asignar una pérdida de energía media $-dE_m$. Se define la potencia de frenado S como

$$S = \left| \frac{dE_m}{ds} \right| \quad (3.5)$$

En el contexto de la mecánica cuántica, Bethe (1930-33) obtuvo una expresión teórica para la potencia de frenado, que viene dada por

$$\left| \frac{dE_m}{ds} \right| = \frac{2\pi e^4 \rho N_A Z}{(4\pi\epsilon_0)^2 A} \frac{1}{E_m} \ln\left(\frac{E_m}{J}\right) \quad (3.6)$$

donde $J = 9.76Z + 58.8Z^{0.19}$ (eV) es la energía media de ionización del átomo³⁶. Esta fórmula es válida únicamente para energías no relativistas. Integrando la ecuación

(3.6), se obtiene la variación de la energía media $E_m(s)$ del electrón a través de la trayectoria recorrida por éste. Para ello, se va a despreciar la dependencia en energía del término logarítmico (que varía lentamente con E). Además, se va a sustituir el camino ds recorrido por el electrón, por la profundidad dz penetrada por éste. El error que induce esta aproximación es despreciable en materiales con número atómico bajo, ya que la mayor parte de los electrones, al interactuar con el sólido, se dispersan con ángulos pequeños. Por lo tanto, la ecuación (3.6) se convierte en

$$-\frac{dE_m}{dz} = \frac{c\rho}{E_m} \quad (3.7)$$

donde c aglutina todos los términos constantes. Por integración de esta última ecuación:

$$-\int_{E_p}^{E_m} E_m dE_m = \int_0^z c\rho z dz \quad (3.8)$$

de donde se obtiene

$$E_p^2 - E_m^2 = c\rho z \quad (3.9)$$

La ecuación (3.9), que nos da la energía media E_m de un electrón de energía inicial E_p cuando ha recorrido un espesor z del sólido, se conoce como la ley de Thomson-Whiddington. Esta ley, que se ha deducido a partir de la potencia de frenado, fue formulada como ley empírica por Whiddington^{37,38}. El valor de la constante c , obtenido experimentalmente por Terri³⁹, es $c_T = 4 \cdot 10^{11} \text{ eV}^2 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$. El espesor del sólido para el cual la energía media de los electrones se hace cero, se conoce como

el rango de Thomson-Whiddington R_{TW}

$$R_{TW} = \frac{E_p^2}{cp} \quad (3.10)$$

Si utilizamos para el espesor una coordenada normalizada al rango ($y=z/R_{TW}$) y para la energía una coordenada normalizada a la energía primaria ($V=E/E_p$), la ecuación (3.9) se convierte en

$$V = \sqrt{1-y} \quad (3.11)$$

La figura 3.5 corresponde a la representación gráfica de la ecuación (3.11).

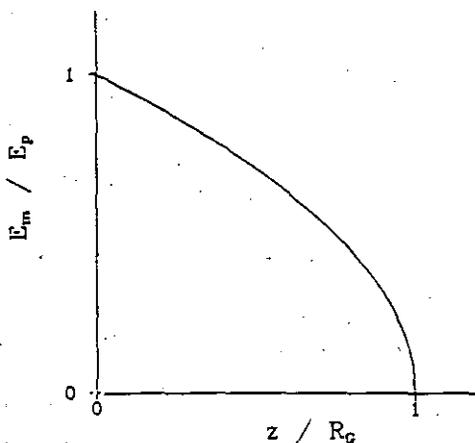


Figura 3.5: Representación gráfica de la ecuación (3.11).

Sin embargo, hay que tener en cuenta una serie de limitaciones, inherentes a la simplicidad del modelo:

- Sólo es aplicable en el caso de películas delgadas, donde se puede despreciar el término logarítmico de la ecuación (3.6).
- Esta ecuación (3.6) presenta una singularidad en $E_m=0$, que sobreestima la pérdida de energía por unidad de longitud de camino al final de la trayectoria de los electrones.
- El rango dado en la ecuación (3.10) presenta una dependencia cuadrática con E_p , dependencia que no se ajusta con lo observado experimentalmente. Es mucho más correcto utilizar la expresión (3.4) para calcular el rango.

En nuestro caso concreto, estas limitaciones no presentan problemas, al trabajar con láminas delgadas.

La pérdida de energía a lo largo de la trayectoria del electrón en el sólido se invierte en procesos de ionización: generación de calor (fonones), electrones secundarios, pares electrón-hueco en semiconductores, etc. La función de deposición de energía en profundidad, $\Phi(z)$, determina el ritmo al cual se transfiere energía al sólido en función de la penetración, y por electrón incidente³⁴. Esta función no es proporcional a la potencia de frenado, ya que los electrones pierden energía de manera continua a lo largo de su trayectoria, pero no a lo largo de la coordenada z , por lo que hay que obtenerla numéricamente utilizando una ecuación de transporte, mediante cálculos de Monte Carlo⁴⁰, o bien a través de medidas experimentales de ionización en función de la penetración del haz, o de penetración de los electrones incidentes en función del potencial de aceleración⁴¹. En coordenadas normalizadas $y=z/R_G$ y $V=E/E_p$, Φ se puede expresar como una función universal de la forma

$$\Phi(y) = - \frac{dV}{dy} \quad (3.12)$$

donde ahora V se refiere a la energía depositada en el sólido. La ecuación (3.12) puede expresarse también como

$$\Phi(y) = - \frac{1}{E_p} \frac{dE}{dy} \quad (3.13)$$

La energía total depositada por unidad de tiempo en el sólido, E_d , vendrá dada por

$$\frac{dE_d}{dy} = - \phi_0 E_p \Phi(y) \quad (3.14)$$

donde ϕ_0 es el flujo de electrones incidentes, que se relaciona con la densidad de corriente incidente, J_0 (Acm^{-2}) como $\phi_0 = J_0/e$. Como la función $\Phi(y)$ no tiene una fórmula analítica, generalmente se aproxima a una función exponencial o a un polinomio. A partir de medidas experimentales, Everhart y Hoff²² han propuesto para el silicio la siguiente expresión

$$\Phi(y) = 0.60 + 6.21y - 12.4y^2 + 5.69y^3 \quad (3.15)$$

La ecuación (3.15) es válida en un rango $10 < Z < 15$, y se utilizará como una aproximación para el caso del SiO_2 . Esta fórmula no tiene en cuenta el efecto de retrodispersión de los electrones, que se produce en la intercara con el sustrato.

En la figura 3.6 se representan las curvas de deposición de energía en el óxido para varias energías E_p , calculadas según la ecuación (3.15). Se puede observar que presentan un máximo que no está situado justo al final del rango, debido al efecto de

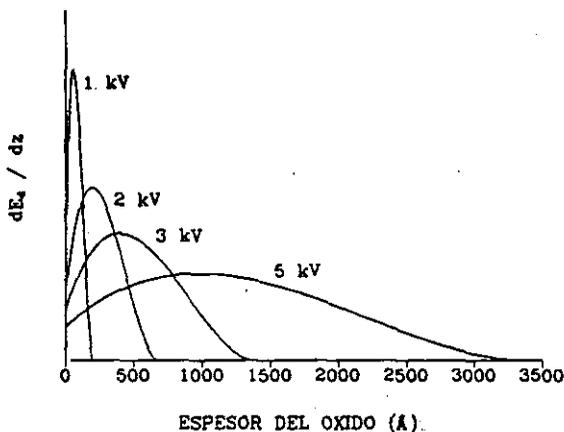


Figura 3.6: Curvas de deposición de energía en SiO_2 , calculadas para varias energías de haz, según la ecuación (3.15).

retrodispersión en las capas más profundas del óxido. Al aumentar la energía, el máximo se desplaza a profundidades mayores, a la vez que se ensancha la distribución, debido a la dependencia logarítmica en energía de la potencia de frenado $S \propto (1/E) \ln(E/I)$. Por otro lado, la energía dE_d depositada en el sólido en una capa dy se puede expresar también como

$$\frac{dE_d}{dy} = \frac{[\sum_i \phi_i(E_i) E_i]_{y+\Delta y} - [\sum_i \phi_i(E_i) E_i]_y}{\Delta y} \quad (3.16)$$

donde $\phi_i(E_i)$ es el flujo de electrones con energía E_i a una profundidad dada, y la sumatoria se extiende al continuo de energías de la distribución electrónica en el sólido. Si sustituimos la sumatoria extendida a todas las energías por una única energía

media $E_m(y)$, esta ecuación se transforma en

$$\frac{dE_d}{dy} = \frac{\phi_e(y+\Delta y)E_m(y+\Delta y) - \phi_e(y)E_m(y)}{\Delta y} = \frac{d}{dy}[\phi_e(y)E_m(y)] \quad (3.17)$$

Igualando las ecuaciones (3.14) y (3.17)

$$\frac{d}{dy}[\phi_e(y)E_m(y)] = -\phi_0 E_p \Phi(y) \quad (3.18)$$

con lo que, por integración de (3.18), se puede obtener el flujo de electrones $\phi_e(y)$.

La energía media $E_m(y)$ viene dada por la ley de Thomson-Whiddington (ecuación (3.9)).

$$\int_0^y d[\phi_e(y)E_m(y)] = -\int_0^y \phi_0 E_p \Phi(y) dy \quad (3.19)$$

Llamando $\Omega(y) = \int_0^y \Phi(y) dy$

$$\phi_e(y)E_m(y) \Big|_0^y = -\phi_0 E_p \Omega(y) -$$

$$-\phi_e(y)E_m(y) - \phi_e(0)E_m(0) = -\phi_0 E_p \Omega(y) -$$

$$-\phi_e(y) = \frac{\phi_e(0)E_m(0) - \phi_0 E_p \Omega(y)}{E_m(y)} \quad (3.20)$$

Sustituyendo $\phi_e(0) = \phi_0$ y $E_m(0) = E_p$

$$\phi_e(y) = \phi_0 \frac{1 - \Omega(y)}{(1 - y)^{1/2}} \quad (3.21)$$

La ecuación (3.21), que nos da el flujo de electrones en función de la penetración, se resuelve numéricamente. La figura 3.7 corresponde a la representación gráfica de $\phi_e(y)$, que resulta ser una función monótona decreciente.

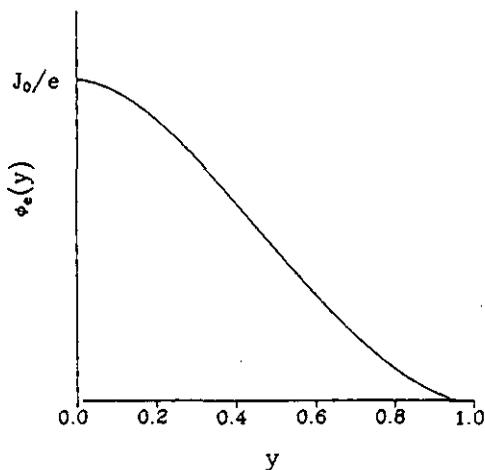


Figura 3.7: Representación del flujo de electrones a lo largo del espesor del óxido, obtenido al resolver la ecuación (3.21).

Si ahora suponemos que los electrones perdidos a una profundidad y se han termalizado en el fondo de la banda de conducción del SiO_2 , podemos calcular el flujo efectivo de electrones termalizados, ϕ_t , como

$$\phi_t(y) = \phi_0 - \phi_e(y) \quad (3.22)$$

La ecuación 3.22 se representa en la figura 3.8, como una curva a trazos. El flujo de electrones termalizados aumenta al aumentar el espesor hasta que, para un espesor

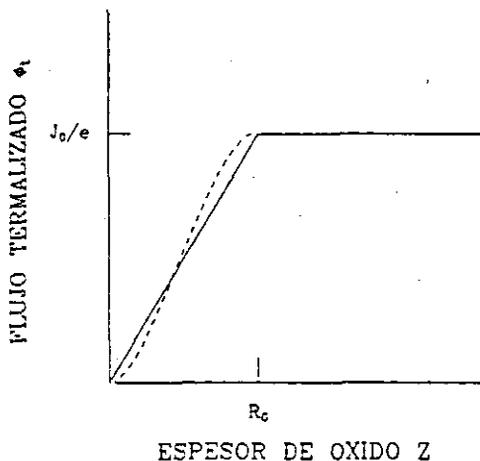


Figura 3.8: Flujo de electrones termalizados en función de la profundidad penetrada en el óxido. La curva real obtenida a partir de la ecuación (3.22) viene representada por una línea de puntos.

igual al rango R_G , podemos considerar que todos los electrones se han termalizado. Para simplificar el cálculo, la curva real se ha aproximado a una recta de pendiente ϕ_0/R_G , de manera que el flujo de electrones termalizados vendrá dado como

$$\begin{aligned} \phi_t(z) &= \phi_0 \frac{z}{R_G} & z < R_G \\ \phi_t(z) &= \phi_0 & z \geq R_G \end{aligned} \quad (3.23)$$

3.2.3 Cálculo del potencial de superficie.

Una vez que se ha obtenido el flujo de electrones termalizados en el óxido, se vuelve a seguir el proceso expuesto en la sección 2.1.3, planteando la ecuación de

Poisson para obtener la distribución de potencial en el óxido, asociada a la carga atrapada en el mismo. Ahora, la densidad de carga inyectada vendrá dada por $\phi_i \tau$, siendo t el tiempo de inyección

$$\frac{d^2 V(z,t)}{dz^2} = - \frac{e N_i (1 - e^{-\sigma_i \phi_i(z,t)})}{e} \quad (3.24)$$

Al integrar la ecuación (3.24), hay que tener en cuenta las dos expresiones obtenidas para $\phi_i(z)$, según la ecuación (3.23). El resultado de las dos integraciones es el siguiente:

$$\Delta V_{si} = - \frac{e N_i d_{ox}^2}{e} \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\tau \sigma_i N_{inj}} + \frac{1}{(\tau \sigma_i N_{inj})^2} (1 - e^{-\tau \sigma_i N_{inj}}) \right] \quad (3.25a)$$

si $d_{ox} < R_G$, y

$$\Delta V_{si} = - \frac{e N_i d_{ox}^2}{e \tau^2} \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\sigma_i N_{inj}} + \left[\frac{1}{(\sigma_i N_{inj})^2} + \frac{(\tau^2 - 1)}{2} \right] (1 - e^{-\sigma_i N_{inj}}) \right] \quad (3.25b)$$

si $d_{ox} \geq R_G$. $N_{inj} = \phi_i \tau$ es la densidad total de carga inyectada y $\tau = d_{ox}/R_G$ es lo que llamaremos el *parámetro de termalización*. La expresión (3.25), que representa la variación en el potencial de superficie asociada a la cinética de llenado de la trampa i , presenta ahora una dependencia con la energía del haz primario E_p , a través del parámetro de termalización. Esta dependencia se ha obtenido como consecuencia de haber introducido el formalismo de termalización en el cálculo del voltaje de superficie, consiguiendo una descripción más realista del fenómeno de captura

electrónica. El valor del parámetro de termalización, τ , da información de la importancia de los procesos de termalización en el fenómeno de captura. Un valor de τ alto significa que el espesor de la lámina es lo suficientemente grande como para que los electrones inyectados completen el proceso de termalización en una fracción pequeña del espesor, con lo que en la mayor parte de la lámina se puede considerar $\phi_1 = \phi_0$. Esta situación física corresponde a la formulación del apartado 2.1.3, donde se había supuesto que todos los electrones inyectados eran susceptibles de ser capturados desde el primer momento. De hecho, para valores de $\tau > 2.5$, la ecuación (3.25b) se simplifica en la ecuación (2.7). Esta condición se verifica en los resultados obtenidos a 1 kV que se han expuesto en el apartado 3.1. Para este voltaje, los valores del parámetro de termalización eran $\tau = 3.6$ para la muestra OXNA y $\tau = 4.1$ para la muestra OXNB (ver tabla 3.5), con lo que en ambos casos es válida la utilización de la ecuación (2.7) en el ajuste de los resultados experimentales.

Por el contrario, un valor de τ pequeño indica que el espesor del óxido no es suficiente como para termalizar todos los electrones en una fracción pequeña del espesor. En este caso, $\phi_1 < \phi_0$, y la ecuación (2.7) ya no es válida para explicar la cinética de llenado de la trampa, sino que hay que acudir a las expresiones (3.25).

3.2.4 Aplicación del modelo.

Una vez obtenida la relación de dependencia de los desplazamientos de la energía Auger con la energía E_p del haz primario, se van a utilizar las ecuaciones (3.25) con el objeto de generar las curvas teóricas de desplazamientos correspondientes a las

muestras OXNA y OXNB. Para ello, se considerará el valor de E_p como parámetro generador. Los valores de la energía de haz que se han empleado han sido de 1, 2 y 3 kV. Posteriormente, estas curvas teóricas serán comparadas con curvas experimentales obtenidas en las mismas condiciones que las utilizadas en la simulación teórica, con el fin de comprobar la validez del modelo de termalización.

Para la obtención de estas curvas, se van a utilizar para los parámetros σ y N los valores que se midieron en el ajuste de las curvas experimentales a 1 kV. Para este valor de E_p , el parámetro de termalización es lo suficientemente grande en las muestras OXNA y OXNB como para considerar correcto el ajuste de las curvas experimentales según la sencilla ecuación (2.7). En el programa de simulación se han reproducido las mismas condiciones (densidad de carga inyectada, tiempo de inyección en y entre cada punto de la curva) con las que se obtuvieron las correspondientes curvas experimentales. También se corrige el efecto de ocupación de trampas asociado a la dosis de carga inyectada que se emplea para medir el primer punto de la curva, al cual se refieren todos los desplazamientos.

Para la muestra OXNA, se han tomado los valores de σ y N dados en la tabla 3.1. En el ajuste de la curva de 1 kV se habían obtenido los parámetros característicos de dos centros de captura, con secciones eficaces $\sigma \approx 10^{-17}$ y 10^{-18} cm². Introduciendo los valores correspondientes de σ y N en la ecuación (3.25), se generan las dos componentes de desplazamiento, asociadas a cada uno de los dos centros de captura. Estas componentes teóricas se denominarán, por simplicidad, *c-17* y *c-18*. La curva teórica de desplazamientos se obtiene en cada caso como suma de las contribuciones

de estas dos componentes. En la figura 3.9 se representan las curvas generadas para 1, 2 y 3 kV en esta muestra.

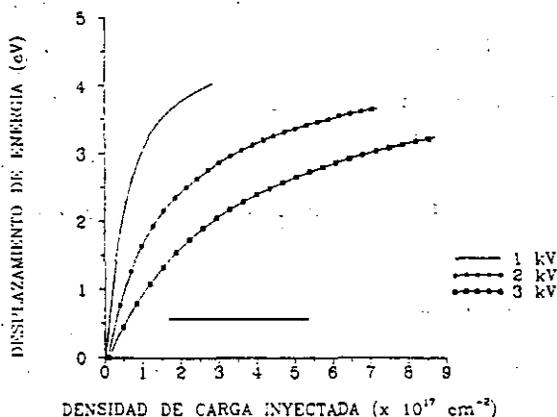


Figura 3.9: Curvas teóricas de desplazamiento a 1, 2 y 3 kV obtenidas para la muestra OXNA, y generadas según la ecuación (3.25).

Tal y como se puede observar en la figura, el modelo de termalización predice curvas de desplazamientos diferentes en función de la energía del haz primario, correspondiendo los mayores desplazamientos a la energía de 1 kV. Con el objeto de estudiar el comportamiento de cada una de las componentes, se ha representado en la figura 3.10 la contribución de *c-17* y *c-18* al desplazamiento total, en función de la energía del haz primario.

Al variar la energía primaria, varía la contribución de cada una de las componentes de desplazamiento. Cuando aumenta el valor de E_p , disminuye la contribución al

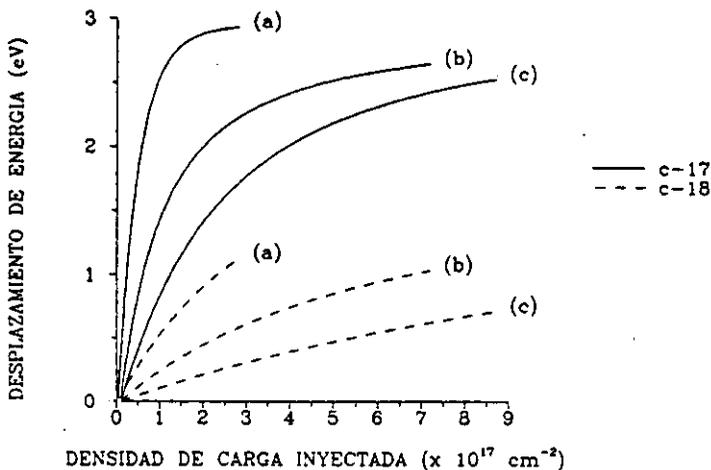


Figura 3.10: Componentes teóricas de desplazamiento para una muestra OXNA, generadas a partir de la ecuación (3.25) para 1, 2 y 3 kV (curvas (a), (b) y (c), respectivamente).

desplazamiento de cada una de las dos componentes. Esta variación está asociada al cambio en el flujo efectivo, a través del óxido, de electrones que pueden ser capturados, y es producida por efecto de la termalización.

En el caso de la muestra OXNB, los valores de σ y N que se han utilizado en la generación de las curvas vienen reflejados en la tabla 3.2. De nuevo tenemos la contribución de las componentes *c-17* y *c-18*. Además, se introduce la aportación de una nueva componente, asociada a un centro de captura con sección eficaz $\sigma \approx 10^{16} \text{ cm}^2$. Esta componente con una cinética de llenado más rápida se denominará *c-16*. Las curvas de desplazamiento que se obtienen en este caso se representan en la figura 3.11.

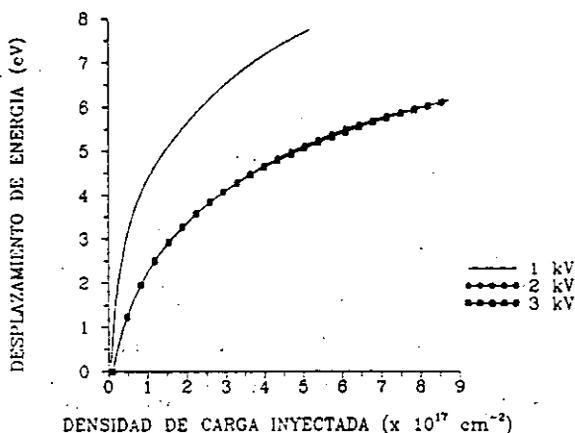


Figura 3.11: Curvas teóricas de desplazamiento a 1, 2 y 3 kV, obtenidas para la muestra OXNB, y generadas según la ecuación (3.25).

En este caso, la curva generada a 1 kV vuelve a corresponder a los desplazamientos mayores. Sin embargo, no se observan diferencia entre las curvas obtenidas a 2 y 3 kV. Si se analiza el comportamiento de las componentes individuales, tal y como se refleja en la figura 3.12, se observa de nuevo diferentes aportaciones de cada componente, en función de E_p . Así, la contribución de la componente más rápida (*c-16*) aumenta al aumentar el valor de E_p ; mientras que para 1 kV es prácticamente despreciable, para 3 kV es bastante significativa. Por el contrario, la contribución de las otras dos componentes (*c-17* y *c-18*) va siendo menor a medida que aumenta el valor de E_p .

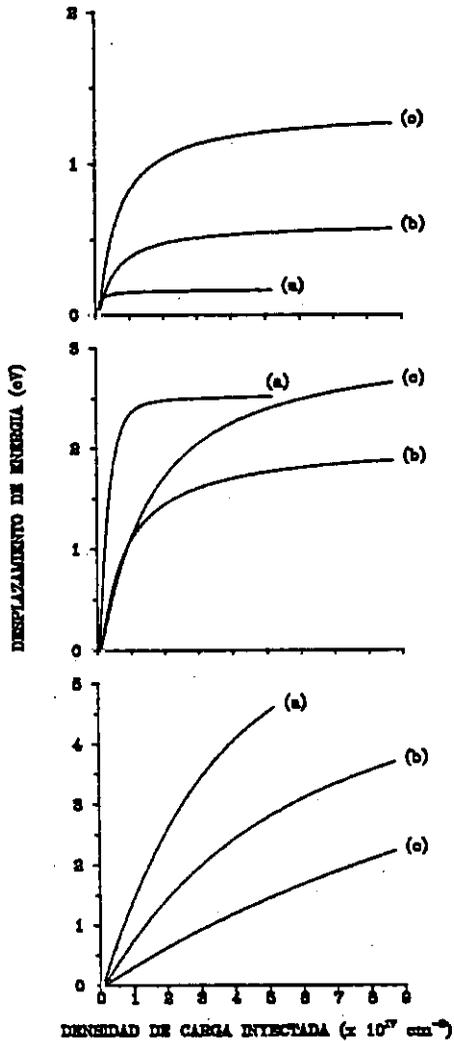


Figura 3.14: Componentes teóricas de desplazamiento en una muestra OXNB para 1 (a) 2 (b) y 3 (c) kV. De arriba a abajo, las gráficas corresponden a las componentes c-16, c-17 y c-18.

En definitiva, el modelo de termalización predice, a través de la ecuación (3.25), una dependencia de las componentes de desplazamiento con la energía E , del haz de electrones primario. Dicha dependencia está relacionada con las variaciones del flujo efectivo de electrones termalizados a través del óxido, variaciones que afectan a las cinéticas de llenado de cada uno de los centros de captura involucrados en el proceso.

3.3 REFERENCIAS.

1. T. Ito, T. Nozaki and H. Ishikawa. *J.Electrochem.Soc.* 127, 2053 (1980).
2. T. Ito, H. Arakawa, T. Nozaki and H. Ishikawa. *J.Electrochem Soc.* 127, 2248 (1980)
3. I. Kato, T. Ito, S. Inoue, T. Nakamura and H. Ishikawa. *Jpn.J.Appl.Phys.* 21, 153 (1981).
4. T. Ito, T. Nakamura and H. Ishikawa. *IEEE Trans.Electron.Dev.* ED-29, 494 (1982).
5. Y. Hayafuji and K. Kajiwara. *J.Electrochem.Soc.* 129, 2102 (1982).
6. I. Menéndez, M. Fernández and J.L. Sacedón. *J.Vac.Sci.Technol B6*, 45 (1988).
7. R.K. Panchoy and F.M. Erdmann. *IEEE Trans.nucl.Sci.* NS-30, 4191 (1983).
8. F.L. Terry, M.L. Naiman, R.J. Aucoin and S.D. Senturia. *IEEE Trans.nucl.Sci.* NS-28, 4389 (1981).
9. F.L. Terry, Jr., G.G. Sodini, T.W. Ekstedt, H.R. Grinolds, K.H. Jackson and S.H. Kwan. *J.Electrochem.Soc.* 130, 1139 (1983).
10. D.J. DiMaria, L.M. Ephrath and D.R. Young. *J.Appl.Phys.* 50, 4015 (1979).
11. S.K. Lai and D.R. Young. *J.Appl.Phys.* 52, 6231 (1981).
12. B. Carrière and B. Lang. *Surf.Sci.* 64, 209 (1977)
13. Véase el manual de la librería matemática NAG.
14. A. Goetzberger. *Bell Syst.Tech.J.* 45, 1097 (1966).
15. P. Balk, M. Aslam and D.R. Young. *Solid-State Electron.* 27, 709 (1984).

16. A. Harstein and D.R. Young. *Appl.Phys.Lett.* **38**, 631 (1981).
17. D.R. Young, E.A. Irene, D.J. DiMaria, R.F. De Keersmaecker and H.Z. Massoud. *J.Appl.Phys.* **50**, 6366 (1979)
18. H. Akaike. *IEEE Trans.Autom.Control AC-19*, 716 (1974)
19. E.H. Nicollian, C.N. Berglund, P.F. Schmidt and J.M. Andrews. *J.Appl.Phys.* **42**, 5654 (1971)
20. S.K. Lai, D.W. Dong and A. Hartstein. *J.Electrochem.Soc.* **129**, 2042 (1982).
21. J.M. Aitken and D.R. Young. *J.Appl.Phys.* **47**, 1196 (1976).
22. D.J. DiMaria en "*The Physics of SiO₂ and its interfaces*" (ed. S.T. Pantelides, Pergamon, N. York 1978) pag. 160.
23. D.R. Young en "*The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface*" (ed. C.R. Helms y B.E. Deal, Plenum, N. York, 1988) pag. 487.
24. D.R. Young. *J.Appl.Phys.* **52**, 4090 (1981).
25. T.H. Ning and H.N. Yu. *J.Appl.Phys.* **45**, 5373 (1974)
26. M.V. Fischetti. *J.Appl.Phys.* **57**, 2860 (1985).
27. F.J. Feigl, D.R. Young, D.J. DiMaria, S. Lai and J. Calise. *J.Appl.Phys.* **52**, 5665 (1981).
28. E.H. Nicollian, A. Goetzberger and C.N. Berglund. *Appl.Phys.Lett.* **15**, 174 (1969).
29. T.N. Theis, D.J. DiMaria, J.R. Kirtley and D.W. Dong. *Phys.Rev.Lett.* **52**, 1445 (1984).
30. D.J. DiMaria, T.N. Theis, J.R. Kirtley, F.L. Pesavento, D.W. Dong and S.R. Brorson. *J.Appl.Phys.* **57**, 1214 (1985).
31. S.D. Brorson, D.J. DiMaria, M.V. Fischetti, F.L. Pesavento, P.M. Solomon and D.W. Dong. *J.Appl.Phys.* **58**, 1302 (1985).
32. H.J. Fitting and J.U. Friemann. *Phys.Status Solidi A* **69**, 349 (1982).
33. V.E. Cosslett and R.N. Thomas. *Brit.J.Appl.Phys.* **15**, 1283 (1964).
34. R.D. Heidenreich, L.F. Thompson, E.D. Feit and C.M. Melliar-Smith. *J.Appl.Phys.* **44**, 4039 (1973).

35. L. Reimer en "*Scanning Electron Microscopy*" (Springer, Berlin 1985) cap. 3.
36. R.M. Sternheimer. *Phys.Rev.* **145**, 247 (1966).
37. R. Whiddington. *Proc.Roy.Soc.* **A86**, 360 (1912).
38. R. Whiddington. *Proc.Roy.Soc.* **A89**, 554 (1914).
39. H.M. Terrill. *Phys.Rev.* **22**, 101 (1923).
40. L. Reimer. *Optik* **27**, 86 (1968).
41. H. Kanter and E.J. Sternglass. *Phys.Rev.* **126**, 620 (1962).
42. T.E. Everhart and P.H. Hoff. *J.Appl.Phys.* **42**, 5837 (1971).

4

Procesos de nitruración.

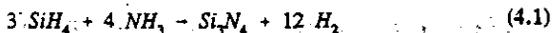
4.1 NITRURACION DE PELICULAS DELGADAS DE SiO_2

4.1.1 Introducción.

En el capítulo anterior se hizo referencia a la importancia tecnológica de las películas delgadas de oxinitruro de silicio sustituyendo al óxido de silicio como aislante de puerta en la tecnología de muy alta escala de integración. Aparte de otras aplicaciones como pasivante final de un circuito integrado, barrera de difusión o en técnicas de aislamiento (procesos de oxidación local LOCOS), el nitruro de silicio (Si_3N_4) ha despertado gran interés por su aplicación en estructuras MNOS (Metal-Nitride-Oxide-Semiconductor), utilizadas como memorias no volátiles, borrables eléctricamente¹⁻⁴. En este tipo de estructuras, se crece una película de Si_3N_4 sobre el óxido de puerta. El comportamiento como memoria se basa en la carga acumulada en la intercara nitruro/óxido cuando se provoca la inyección de electrones en el dispositivo. En esta estructura, el voltaje umbral del dispositivo disminuye, ya que la permitividad eléctrica del nitruro es mayor que la del óxido y, por lo tanto, aumenta la capacidad asociada de la estructura. Por todo ello, es de gran importancia el estudio de los procesos de nitruración del silicio, su cinética y los cambios que se producen

en las propiedades eléctricas del material.

La preparación de películas de Si_3N_4 por nitruración directa del silicio (tratamiento del sustrato de Si en una atmósfera nitrurante a alta temperatura) se ha mostrado inviable, debido a que el nitruro formado en las etapas iniciales del proceso actúa como barrera para la difusión del agente nitrurante⁵. Normalmente, la obtención de películas delgadas de Si_3N_4 se consigue mediante PECVD (deposición química en fase vapor asistida por plasma) utilizando silano (SiH_4) y amoníaco (NH_3) como reactivos, produciéndose la siguiente reacción

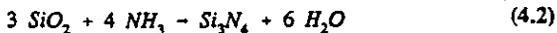


Cuando se ensaya la obtención de nitruro de silicio a partir de la nitruración directa de películas delgadas de óxido de silicio, generalmente se consigue una mezcla de SiO_2 y Si_3N_4 , que se conoce como oxinitruro de silicio (SiO_2N_x). Varios autores⁶⁻⁹ han señalado la formación de una película de nitruro en la intercara SiO_2/Si cuando se expone una película delgada de SiO_2 a una atmósfera de N_2 a alta temperatura (900-1200°C). Análisis de composición realizados mediante espectroscopía de electrones Auger y espectroscopía de fotoemisión de electrones (XPS) muestran que el nitrógeno no reacciona en el volumen del óxido, sino que se difunde, según un proceso activado térmicamente, hasta que alcanza la intercara. Allí se produce la reacción con el sustrato. La reacción directa del SiO_2 con el nitrógeno no se realiza; ya que incluso a 1200°C se necesita un cambio en la energía libre de 400 kcal/mol. Esta mayor reactividad de la intercara frente al volumen se debe a la alta densidad de enlaces de Si sin saturar, presentes en esta región como consecuencia de la zona de tensiones que

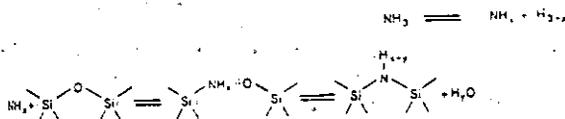
se origina en el acoplamiento de las dos redes.

Una forma más eficiente de nitrurar el óxido consiste en utilizar como agente nitrurante amoníaco en vez de nitrógeno, y realizar el tratamiento a alta temperatura^{8,17}. En este caso, los perfiles de composición obtenidos mediante AES o XPS muestran diferencias en relación al caso anterior. En primer lugar, se observa una incorporación importante de nitrógeno en la superficie de la muestra, que puede alcanzar valores alrededor de un 40-50% atómico. Esta concentración disminuye rápidamente en los primeros 30 Å, estabilizándose en valores de un 1-4% atómico en el volumen de la muestra. La cantidad de nitrógeno que se incorpora en el volumen del óxido depende de la temperatura y tiempo del tratamiento, espesor de la película y presión parcial de NH_3 ^{8,16}. En estos resultados, existe un acuerdo generalizado entre los diferentes autores. En lo referente al estudio del proceso en la intercara, en general se ha observado un aumento de la concentración de nitrógeno en relación al volumen, aunque algunos investigadores^{10,17} no han encontrado evidencia directa de este incremento. El análisis de los perfiles de composición ha llevado al planteamiento de un modelo para la reacción de nitruración en el que el oxígeno es desplazado por el nitrógeno en la red del óxido. Esta reacción de intercambio está apoyada por el hecho de que en los perfiles de composición, al disminuir la concentración de nitrógeno a medida que nos alejamos de la superficie, aumenta de manera simultánea la concentración de oxígeno^{8,10}. Resultados obtenidos por RBS (espectroscopía de haces retrodispersados)⁸ y absorción de infrarrojos^{8,16} confirman esta reacción de desplazamiento. Teniendo en cuenta estos hechos, Ito y col.¹⁰ propusieron la reacción

de nitruración



Aunque la energía libre de esta reacción es positiva (54 kcal/mol a 1200°C), es suficientemente pequeña como para que pueda llevarse a cabo. Además, señalaron el papel importante que puede jugar el hidrógeno, proveniente de la disociación del amoníaco a alta temperatura, en la reacción de intercambio. Habraken y col.⁸ han sugerido un desarrollo de la ecuación propuesta por Ito de la siguiente manera



donde un radical de tipo NH_2 es el que disuelve el enlace Si-O-Si, produciéndose el intercambio del átomo de nitrógeno por el de oxígeno. Esta reacción tendría lugar preferentemente en aquellas regiones donde el agua, o cualquier otro producto oxigenado proveniente de la reacción, pueda escapar del óxido. En este sentido, una de las regiones más favorables para la nitruración sería la superficie del óxido, donde el H_2O puede escapar a la atmósfera de amoníaco. También la intercara resultaría una región preferente, ya que los productos oxigenados pueden eliminarse a través de la oxidación del silicio del sustrato. Resultados de RBS, que muestran una disminución en el número total de átomos de oxígeno en la muestra después de la nitruración, confirman esta idea. La alta reactividad de la intercara SiO_2/Si puede explicarse también por la presencia de enlaces de silicio no saturados, y enlaces Si-Si y Si-O

tensionados, que tienden a reaccionar con el hidrógeno^{13,16,18}. Por otro lado, la reacción puede tener lugar en todo el volumen del óxido, ya que los radicales provenientes de la disociación del amoníaco difunden a través de la película. Sin embargo, la efectividad de la reacción en este caso sería mucho menor. Otros autores, por el contrario, proponen una nitruración inicial del sustrato de silicio, y una posterior oxidación de la intercara debido al oxígeno desplazado en la nitruración del SiO_2 ¹², aunque también basan la interpretación de sus resultados en la reacción de intercambio. Dicha reacción está, pues, comúnmente aceptada como mecanismo de nitruración.

Normalmente, la temperatura del horno donde se realiza el proceso de nitruración sube según una rampa programada (por ejemplo, 80°C/min) hasta alcanzar la temperatura de tratamiento deseada, manteniéndose constante durante todo el proceso. Si la nitruración se realiza aplicando pulsos de temperatura, con rampas del orden de 50°C/s, se consigue una distribución de nitrógeno más uniforme¹⁹. Esta técnica se conoce como *Rapid Thermal Annealing* (RTA). En la literatura se encuentran también otras formas de nitrurar, como puede ser el uso de óxido nitroso (N_2O) como agente nitrurante²⁰, o mediante implantación de nitrógeno^{21,22}. Este último método, que no requiere la aplicación de tratamientos a alta temperatura, resulta muy atractivo para la tecnología VLSI. Las películas que se obtienen por estos métodos alternativos presentan similares características a los oxinitruros térmicos.

4.1.2 Propiedades eléctricas de los oxinitruros de silicio.

El tratamiento del óxido de silicio en atmósfera nitrurante a alta temperatura lleva asociado una variación de las propiedades eléctricas de la película nitrurada en relación al óxido inicial. En general, una de las diferencias más significativas es la mejora de las características de ruptura de los dispositivos MOS^{16,21,23}. Los histogramas de ruptura muestran que, después del recocido, el campo eléctrico necesario para producir la ruptura del dieléctrico es mayor. La caracterización eléctrica mediante curvas C-V antes y después del tratamiento de nitruración evidencia un desplazamiento de las curvas hacia voltajes más negativos, indicativo de un aumento de la carga positiva en el óxido^{16,19,20,21,23,25}. El análisis de las curvas C-V muestra además una reducción en el número de estados en la intercara que se genera durante la inyección de electrones^{20,21,23,26}. Aunque no existe un modelo bien establecido, el incremento de la carga positiva parece estar relacionado con el aumento del número de enlaces de silicio no saturados, que se produce durante la reacción de intercambio entre el silicio y el nitrógeno. Por el contrario, algunos autores^{26,27} no han encontrado evidencia de la formación de carga positiva.

Esta discordancia en los resultados es significativamente mayor a la hora de estudiar la influencia de la nitruración en los procesos de captura electrónica. La mayoría de los autores coinciden en que la nitruración produce un aumento en la densidad de centros de captura de la película en al menos un orden de magnitud. La mejora de las características de ruptura del dieléctrico puede explicarse en relación a este incremento de trampas^{16,28}. Sin embargo, no existen resultados concluyentes que

permitan identificar con seguridad el origen de estas trampas. Se han medido en muestras nitruradas en atmósfera de NH_3 , trampas con secciones eficaces de 10^{-14} cm^2 ^{23,27}, 10^{-15} cm^2 ²⁹, 10^{-16} cm^2 ²⁴ y 10^{-17} cm^2 ^{23,26,28}. Sin embargo, no está claro si estas trampas están asociadas a defectos introducidos por el propio nitrógeno, o al aumento de radicales hidrogenados (como puede ser el radical $-\text{OH}$) generados en la reacción de nitruración, tal y como sugieren Lai y col.²⁸. Todos estos resultados parecen indicar que la preparación de las muestras (calidad del óxido térmico de partida, condiciones en que se realiza la nitruración), así como los diferentes tratamientos térmicos a los que puedan ser sometidas, juegan un importante papel a la hora de determinar las características eléctricas de las películas nitruradas.

4.2 CARACTERIZACION AUGER DE PELICULAS DELGADAS DE OXINITRURO DE SILICIO.

En este apartado se van a reseñar los resultados más interesantes que se han obtenido en la caracterización eléctrica y química, mediante AES, de películas delgadas de oxinitruros de silicio. En este sentido, el trabajo estuvo orientado a relacionar los resultados de la caracterización eléctrica con la composición química de las películas, obtenida a partir de los perfiles Auger (análisis de composición química en espesor), y más concretamente, con la incorporación del nitrógeno en las láminas. Para ello, se utilizaron las muestras OXNA y OXNB. Como ya se señaló en el apartado 2.3, estas muestras se obtuvieron por nitruración térmica a 1200°C en

atmósferas de N_2 (OXNA) o NH_3 (OXNB) de una película delgada de SiO_2 . El espesor de esta lámina, medido con un elipsómetro era de 530 Å. Después del tratamiento, se volvieron a medir los espesores, que resultaron ser de 660 Å para la muestra OXNA y de 740 Å para la muestra OXNB. Este aumento en el espesor de la película con la nitruración ha sido ya observado por diversos investigadores^{10,11,16}, y parece estar relacionado con la rotura de enlaces y formación de nitruro de silicio en la intercara. En el caso de la nitruración en atmósfera de NH_3 , los radicales oxidantes libres en esta zona difunden hacia el sustrato, dando lugar a la formación adicional de un cierto espesor de óxido de silicio, como ya se discutió anteriormente.

4.2.1 Análisis de la composición química.

En las figuras 4.1 y 4.2 se presentan los perfiles Auger de composición en profundidad para ambos tipos de muestras²⁴. Estos perfiles se obtuvieron bombardeando la superficie de la película con iones Ar^+ acelerados a 3 kV. Como se puede comprobar, existe una diferencia sustancial entre ambos tipos de muestras en lo que se refiere a la incorporación de nitrógeno. Mientras que en la muestra OXNA sólo se detecta señal de nitrógeno en la intercara, en la muestra OXNB el nitrógeno se ha incorporado en todo el volumen del óxido, presentando valores máximos en la superficie y en la intercara SiO_2/Si . Estos resultados están de acuerdo con los encontrados en la literatura, y reseñados en el apartado 4.1.1, y muestran la necesidad de la existencia de radicales hidrogenados para que se produzca la reacción de intercambio N/O en todo el volumen del óxido. De este modo, la nitruración en

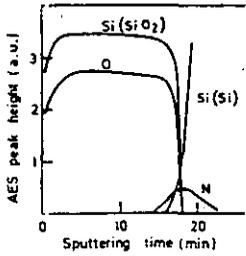


Figura 4.1: Perfil Auger de composición en profundidad de la muestra OXNA (ref. 9).

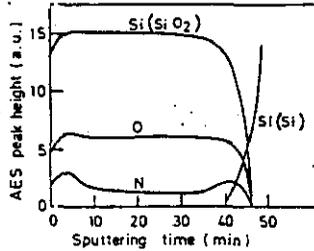


Figura 4.2: Perfil Auger de composición en profundidad de la muestra OXNB (ref. 9).

atmósfera de N_2 parece conducir únicamente a la formación de una región de nitruro de silicio en la intercara óxido-sustrato. De la intensidad de los picos Auger se puede deducir la concentración atómica de los elementos. Para ello, se va a utilizar un tratamiento semicuantitativo, basado en el método de los factores relativos de sensibilidad³⁰. Según este método, la concentración atómica de un elemento X viene dada por

$$C_X = \frac{I_X/S_X}{\sum_i (I_i/S_i)} \quad (4.4)$$

donde I_X es la intensidad del pico Auger correspondiente al elemento X , medida entre el máximo y el mínimo; S_X es el factor relativo de sensibilidad, que está tabulado³¹, y la sumatoria se extiende sobre los picos elegidos para todos los elementos del espectro. Este método es semicuantitativo puesto que los factores de sensibilidad son independientes de los efectos de matriz, con lo cual no se tienen en cuenta las

posibles variaciones de los coeficientes de retrodispersión y de la profundidad de escape de los electrones cuando la matriz que rodea al elemento en cuestión cambia. Tampoco se tienen en cuenta variaciones en la forma del pico Auger cuando sufre un desplazamiento químico como consecuencia de haber variado la matriz. Sin embargo, cuando no se requieren resultados de gran precisión, este método es muy útil, porque no necesita utilizar patrones para cada elemento que se desee analizar. Aplicando la fórmula (4.3) a las transiciones Si(LVV), N(KLL) y O(KLL) en la muestra OXNB (ver picos marcados en la figura 2.8), y utilizando los siguientes factores de sensibilidad: $S_{Si}=0.2$; $S_N=0.24$; $S_O=0.27$; se obtiene una concentración $C_N \approx 10\%$ at. para el nitrógeno, una vez que se ha eliminado la contaminación superficial de carbono (la concentración real en superficie debe ser, pues, algo mayor). Esta concentración desciende en el interior del óxido al 3% at., mientras que la concentración de átomos de oxígeno, que en superficie era aproximadamente del 55% at., pasa a ser del 61% at. en el volumen del óxido. Estos resultados apoyan la tesis de que la nitruración consiste, efectivamente, en una reacción de intercambio de átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno.

4.2.2 Caracterización Auger eléctrica.

En este apartado se van a reseñar los resultados experimentales que se obtuvieron en el estudio de la dependencia de las curvas de desplazamiento con la energía E_p . Este estudio se llevó a cabo en una muestra OXNA, y se emplearon las siguientes condiciones experimentales:

- * $E_p = 1-3 \text{ kV}$
- * $I_{inj} = 0.5-1.2 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$
- * adquisición de datos: método de la pendiente.
- * $\Delta Q_T = 0.05-0.15 \text{ Ccm}^{-2}$

donde I_{inj} es la densidad de corriente inyectada. La figura 4.3 presenta los resultados que se obtuvieron.

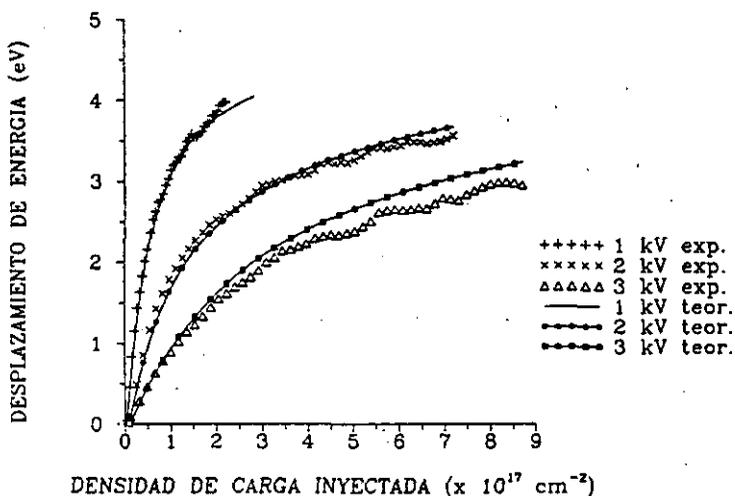


Figura 4.3: Comparación de las curvas experimentales obtenidas a 1,2 y 3 kV en una muestra OXNA con las curvas teóricas de desplazamiento obtenidas a partir del modelo de termalización.

Se puede apreciar en la figura que la curva de 1 kV corresponde a la de mayores desplazamientos del pico Auger. A medida que aumenta E_p , para la misma dosis de

carga inyectada, los correspondientes desplazamientos son cada vez menores. En el capítulo anterior se había propuesto la influencia de los procesos de termalización en el flujo efectivo de electrones como el mecanismo responsable de esta dependencia. Con objeto de comprobar la validez del modelo de termalización desarrollado, se van a comparar estas curvas experimentales con las curvas teóricas generadas por dicho modelo para las mismas condiciones experimentales (ver figura 3.9). La figura 4.3 ilustra también los resultados de la comparación, siendo bastante satisfactorio el acuerdo entre teoría y experimento. Por lo tanto, el formalismo de termalización consigue explicar la dependencia en energía de las curvas de desplazamiento Auger en esta muestra.

Tabla 4.1: Valores del parámetro de termalización, τ , para las muestras OXNA y OXNB.

E_p (kV):	1	2	3
OXNA	3.6	1.1	0.5
OXNB	4.1	1.2	0.6

En la tabla 4.1 se reflejan los valores del parámetro de termalización para las energías utilizadas. Efectivamente, se comprueba que para 1 kV, el valor de τ es 3.6, y los efectos de termalización en el flujo de electrones son prácticamente despreciables. Sin embargo, para $E_p \geq 2$ kV, el parámetro de termalización indica que el espesor de la muestra no es suficientemente grande como para termalizar de manera efectiva el flujo de electrones incidente; en este caso, los efectos de la termalización jugarán un papel importante en la cinética de llenado de las trampas.

Si se observan los valores de τ para la muestra OXNB, la situación que se presenta es análoga, previéndose diferentes comportamientos de las curvas de desplazamiento en función de la energía. Para comprobar este punto, se realizó la caracterización eléctrica Auger de la muestra OXNB, empleándose para ello las siguientes condiciones experimentales

- * $E_p = 1-3 \text{ kV}$
- * $I_{inj} = 0.5-1.2 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$
- * adquisición de datos: método de la pendiente.
- * $\Delta Q_T = 0.05-0.15 \text{ Ccm}^{-2}$

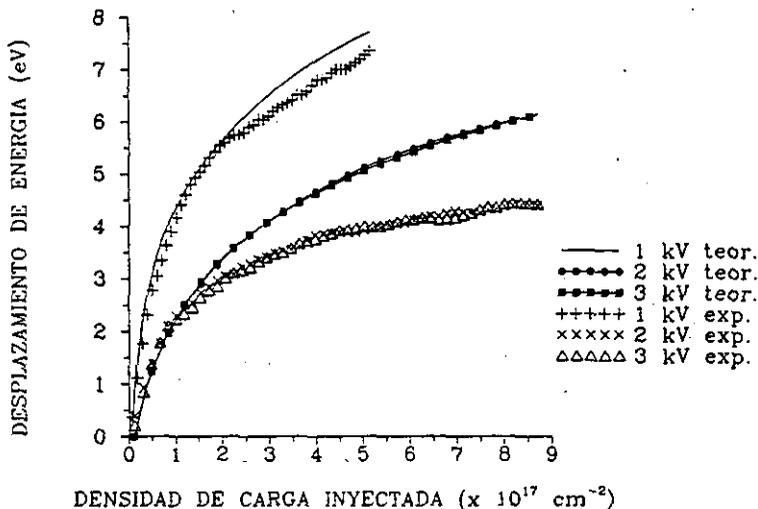


Figura 4.4: Comparación de las curvas experimentales obtenidas en una muestra OXNB a 1, 2 y 3 kV, con las curvas teóricas generadas a partir del modelo de termalización.

En la figura 4.4 se presentan los resultados obtenidos. Tal y como cabía esperar, aparece una dependencia de la forma de las curvas con E_p . Al pasar de 1 a 2 kV, el desplazamiento del pico disminuye para un mismo valor de densidad de carga inyectada. Sin embargo, y a diferencia del caso anterior, no aparecen diferencias significativas entre las curvas obtenidas a 2 y 3 kV. La comparación de estas curvas experimentales con las curvas teóricas obtenidas en las mismas condiciones (ver figura 3.11) se presenta igualmente en la figura 4.4.

El primer punto que hay que resaltar sobre esta comparación es que el modelo explica de forma cualitativa los resultados experimentales que se habían obtenido. Para las energías de haz de 2 y 3 kV, el modelo predice curvas muy similares entre sí, que siempre están por debajo de la curva de 1 kV en todo el rango de densidad de carga inyectada. Este comportamiento es el mismo que presentan las curvas experimentales. Sin embargo, existe una discrepancia entre los valores de desplazamiento predichos por el modelo y los obtenidos experimentalmente. Esta discrepancia empieza a aparecer para una densidad de corriente inyectada de $1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a partir de la cual, las curvas experimentales presentan una saturación más rápida que la prevista por el modelo. Al final del experimento, la diferencia entre ambas familias de curvas es del 30%. Este hecho, unido al buen acuerdo que se había obtenido entre teoría y experimento para la muestra OXNA, lleva a pensar que, en el modelo de termalización presentado, no se ha tenido en cuenta algún tipo de efecto adicional. Este efecto será discutido posteriormente.

Si se comparan los resultados obtenidos en la caracterización Auger de ambas

muestras, uno de los puntos más interesantes que resultan es la necesidad de introducir una componente con una sección eficaz de 10^{-16} cm² para explicar cualitativamente la dependencia con E_p de las curvas de desplazamiento de la muestra OXNB. Las otras dos componentes, *c-17* y *c-18*, aparecen en ambos tipos de muestras, con densidades similares. A la vista de los perfiles de profundidad de las figuras 4.1 y 4.2, la componente *c-16* parece directamente relacionada con la presencia de nitrógeno en todo el volumen de la lámina, de lo que se deduce que este centro de captura corresponde a un defecto inducido por el propio nitrógeno. Este resultado apoya el trabajo de Severi e Impronta²⁴, que utilizando la técnica de caracterización C-V midieron en una muestra de SiO₂ nitrurada en amoníaco, una trampa con sección eficaz $\sigma \approx 10^{-16}$ cm², que atribuyeron a un defecto relacionado directamente con la presencia de nitrógeno en el óxido. Recientemente³², en muestras de oxinitruro de silicio se ha identificado mediante resonancia de spin (ESR) un defecto asociado a un enlace de nitrógeno sin saturar, y que actúa como centro de captura de electrones. Pantelides³³ ha demostrado teóricamente que las impurezas del grupo V (N, P, As, Sb) pueden actuar como trampas de electrones cuando sustituyen al oxígeno en la red del SiO₂. Además, Fischetti³⁴ ha medido centros de captura con una sección eficaz de 10^{-16} cm² en muestras de óxido de silicio implantadas con arsénico. En general, la confrontación de resultados experimentales de diferentes autores resulta difícil, dadas las diferentes condiciones de preparación y tratamiento de las muestras estudiadas. Sin embargo, los resultados obtenidos en el presente estudio sobre muestras nitruradas a partir del mismo óxido base, permiten establecer con un mayor grado de seguridad

la relación entre la trampa con $\sigma \approx 10^{16} \text{ cm}^2$ y algún tipo de defecto inducido por el nitrógeno incorporado en el volumen del óxido.

Como resumen, en este capítulo se han presentado resultados que han permitido verificar la validez del modelo de termalización como explicación de la dependencia con la energía E_p del haz primario de las curvas de desplazamiento. Además, la comparación de los datos obtenidos mediante la caracterización eléctrica Auger, tanto para la muestra OXNA como para la OXNB, y en conjunción con la información proveniente de los "clásicos" perfiles Auger de composición en profundidad, ha permitido asignar el centro de captura con una sección eficaz de 10^{16} cm^2 a un defecto inducido por el nitrógeno. Este es un claro ejemplo de las posibilidades que presenta la espectroscopía de electrones Auger cuando se combina la información de tipo eléctrico con la información de composición química. Por último, se ha observado en las muestras tratadas en amoníaco un efecto de carga adicional, no incluido en el formalismo de los procesos de captura electrónica, y que será tratado ampliamente en el siguiente capítulo.

4.3 REFERENCIAS

1. P.C.Y. Chen. IEEE Trans. Electron. Devices ED-24, 584 (1977).
2. S. Koike and G. Kambara. IEEE J. Solid State Circuits SC-11, 303 (1976).
3. F.A. Sewell, Jr. IEEE Trans. Electron. Devices ED-20, 563 (1973).
4. S. Fujita and A. Sasaki. J. Electrochem. Soc. 132, 398 (1985).
5. F.H.P.M. Habraken, A.E.T. Kuiper, A. van Oostrom, Y. Tamminga and J.B. Theeten. J. Appl. Phys. 53, 404 (1982).

6. S.I. Raider, R.A. Gdula and J.R. Petrak. *Appl.Phys.Lett.* **27**, 150 (1975).
7. B.H. Vromen. *Appl.Phys.Lett.* **27**, 152 (1975).
8. F.H.P.M. Habraken, A.E.T. Kuiper, Y. Tamminga and J.B. Theeten. *J.Appl.Phys.* **53**, 6996 (1982).
9. I. Menéndez, M. Fernández and J.L. Sacedón. *J.Vac.Sci.Technol.* **B6**, 45 (1988).
10. T. Ito, T. Nozaki and H. Ishikawa. *J.Electrochem.Soc.* **127**, 2055 (1980).
11. Y. Hayafuji and K. Kajiwara. *J.Electrochem.Soc.* **129**, 2102 (1982).
12. R.P. Vasquez, A. Madhukar, F.L. Grunthaner and M.L. Naiman. *Appl.Phys.Lett.* **46**, 361 (1985).
13. R.P. Vasquez, M.H. Hecht, F.L. Grunthaner and M.L. Naiman. *Appl.Phys.Lett.* **44**, 969 (1984).
14. Y. Yoriume. *J.Vac.Sci.Technol.* **B1**, 67 (1983).
15. S.S. Wong, C.G. Sodini, T.W. Ekstedt, H.R. Grinolds, K.H. Jackson, S.H. Kwan and W.G. Oldham. *J.Electrochem.Soc.* **130**, 1139 (1983).
16. P. Pan. *J.Appl.Phys.* **61**, 284 (1987).
17. J. Amano and T. Ekstedt. *Appl.Phys.Lett.* **41**, 816 (1982).
18. N.M. Johnson, D.K. Biegelsen, M.D. Moyer, V.R. Deline and C.A. Evans. *Appl.Phys.Lett.* **38**, 995 (1981).
19. J. Nulman and J.P. Krusius. *Appl.Phys.Lett.* **47**, 148 (1985).
20. H. Hwang, W. Ting, B. Maiti, D.L. Kwong and J. Lee. *Appl.Phys.Lett.* **57**, 1010 (1990).
21. S. Haddad and M.S. Liang. *IEEE Electron.Device Lett.* **EDL-8**, 58 (1987).
22. K. Schott, K.C. Hofmann and M. Schulz. *Appl.Phys.* **A45**, 73 (1988).
23. A. Yankova, L.D. Thanh and P. Balk. *Solid-St. Electron.* **30**, 939 (1987).
24. M. Severi and M. Impronta. *Appl.Phys.Lett.* **51**, 1702 (1987).
25. G.A. Ruggles and J.R. Monkowski. *J.Electrochem.Soc.* **133**, 787 (1986).

26. A. Faigon and J. Shappir. *J.Appl.Phys.* **58**, 4633 (1985).
27. S.T. Chang, N.M. Johnson and S.A. Lyon. *Appl.Phys.Lett.* **44**, 316 (1984).
28. S.K. Lai, D.W. Dong and A.Hartstein. *J.Electrochem.Soc.* **129**, 2042 (1982).
29. F.L. Terry Jr., P.W. Wyatt, M.L.Naiman, B.P. Mathur, C.T. Kirk and S.D. Senturia. *J.Appl.Phys.* **57**, 2036 (1984).
30. A. Joshi, L.E. Davis and P.W. Palmberg in "*Methods of Surface Analysis*" (ed. A.W. Czanderna, Elsevier, Amsterdam, 1975).
31. L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach and R.E. Weber. "*Handbook of Auger Electron Spectroscopy*", Physical Electronics Industries (second edition 1976).
32. J.A. Chaiyasena, P.M. Lenahan and G.J. Dunn. *Appl.Phys.Lett.* **58**, 2141 (1991).
33. S.T. Pantelides. *Thin Solid Films* **89**, 103 (1982).
34. M.V. Fischetti. *J.Appl.Phys.* **57**, 2860 (1985).

5

Generación de carga positiva inducida por el haz de electrones.

5.1 GENERACION DE CARGA POSITIVA.

5.1.1 Introducción.

Uno de los fenómenos más estudiados en la literatura especializada es el de la generación de carga positiva en el óxido de silicio y en la intercara SiO_2/Si inducida mediante diferentes fuentes, como pueden ser la inyección de electrones¹⁻⁶, inyección de huecos^{6,7}, aplicación de campos eléctricos intensos⁸⁻¹⁰ o irradiación con fotones^{11,12}. La mayor parte de estos trabajos se han realizado mediante la caracterización C-V de estructuras MOS. Esta técnica pone de manifiesto la generación de carga positiva en la intercara SiO_2/Si cuando se somete la estructura MOS a cualquiera de las fuentes de dañado anteriormente citadas. Además, también revela un aumento de la densidad de estados en la intercara. El problema de encontrar un modelo estructural que explique la formación de la carga positiva y de los estados de la intercara sigue abierto en la actualidad.

Cuando se inyectan huecos de manera intencionada en la banda de valencia del óxido, la mayor parte quedan atrapados en o cerca de la intercara, dando lugar a una

acumulación neta de carga positiva. Sin embargo, en muchas ocasiones aparece otra componente de carga positiva, diferente de la contribución de los huecos atrapados, y que se conoce como carga positiva anómala^{1,6}. La diferencia entre ambos tipos de carga, desde el punto de vista experimental, es su comportamiento al aplicar un voltaje bias al condensador MOS. Mientras que la carga anómala varía de forma reversible con el voltaje bias, la carga asociada a huecos lo hace de manera irreversible. Trombetta y col.⁶ han sugerido una explicación de este diferente comportamiento en relación a la posición del nivel de energía correspondiente a ambos tipos de defectos.

Una de las técnicas más utilizadas a la hora de abordar el problema de la identificación de los defectos responsables de la generación de carga positiva es la resonancia paramagnética (ESR -*Electron Spin Resonance*-). Estudios realizados mediante esta técnica^{4,9-14} han identificado dos tipos de defectos que pueden ser responsables de la carga positiva. Uno de ellos, denominado centro P_b , consiste en un átomo de Si ligado a otros tres átomos de Si en la intercara, y con un enlace sin saturar. Un segundo defecto, denominado E' , se identifica como un átomo de Si ligado a tres oxígenos en el SiO_2 , y también con un enlace sin saturar; se trata de un defecto por deficiencia de oxígeno. El centro E' actúa como trampa de huecos, mientras que el centro P_b tiene carácter anfótero. Otros defectos que se pueden identificar en el óxido, están relacionados con exceso de oxígeno. Pueden tener la estructura $\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}:/ \text{Si} \equiv \text{O}_3$ (radical peróxido) ó $\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}:/\text{H}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}_3$ ("nonbonding oxygen hole center"). Como nomenclatura, se utilizará un guión (-) para indicar un enlace saturado, y un punto (·) para indicar un enlace sin saturar. En la figura 5.1 se

presenta un resumen de este tipo de defectos.

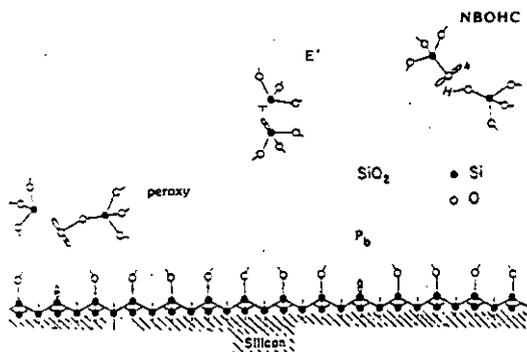


Figura 5.1: Diferentes tipos de defectos presentes en el SiO_2 . (ref. 15).

Diversos autores^{10,12,14} han encontrado una relación directa entre la densidad de centros P_b y la densidad de estados de intercalación generados. También se ha encontrado¹⁰⁻¹² que la densidad de centros E' corresponde aproximadamente a la densidad de huecos atrapados en la intercalación. Con estos resultados existe, pues, un acuerdo generalizado de que al menos parte de la carga positiva generada en el óxido de silicio corresponde a átomos de Si trivalentes, esto es, con un enlace sin saturar, situados en la intercalación SiO_2/Si o cerca de ella, en un entorno de unos 200 Å.

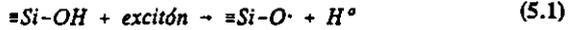
En lo referente al mecanismo de generación de estos defectos, dos son los modelos que se han propuesto:

a) El modelo de impacto, según el cual la carga positiva es generada mediante procesos de ionización por impacto o algún mecanismo basado en procesos de colisión. Este modelo fue propuesto por Weinberg¹⁶, y en él la formación de carga positiva sigue el siguiente proceso

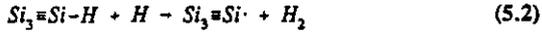
- i) Los electrones inyectados desde el sustrato al óxido según métodos convencionales, son acelerados por el campo aplicado, llegando a la región anódica con suficiente energía como para generar pares electrón-hueco mediante ionización interbanda por impacto.
- ii) Por efecto del campo, los huecos viajan a la intercara SiO_2/Si , donde son atrapados.

Klein y Solomon¹⁷ y Nissan-Cohen y col.⁸ han desarrollado variantes de este método a partir de cálculos más refinados de la expresión de la probabilidad de impacto.

b) El modelo de difusión, donde el proceso que tiene lugar es la difusión hacia la intercara SiO_2/Si de alguna especie neutra, probablemente relacionada con el hidrógeno, generada en el volumen del óxido¹⁸⁻²⁰. Diversos autores¹⁷ han encontrado indicios de la difusión de especies hidrogenadas hacia la intercara. Además, perfiles en profundidad realizados mediante espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS) han revelado una acumulación de hidrógeno en la intercara durante la inyección de electrones en la muestra²¹. Griscom y col.²⁰ han sugerido como mecanismo de producción de hidrógeno la rotura de enlaces OH con la energía liberada en la recombinación de pares electrón-hueco



Para la creación de defectos P_b , se ha propuesto la siguiente reacción²²



donde el hidrógeno liberado en la reacción (5.1), cuando ésta tiene lugar cerca de la intercara, reacciona con enlaces Si-H tensionados, para formar enlaces de silicio sin saturar. En la figura 5.2 se encuentran resumidos algunos de los procesos inducidos en el SiO_2 mediante algún tipo de radiación

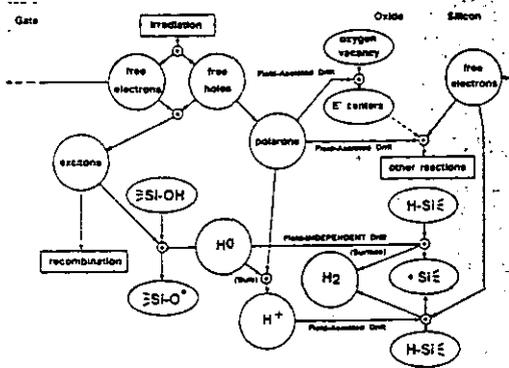


Figura 5.2: Esquema de algunos de los procesos que se inducen en el SiO_2 mediante radiación (ref. 20).

Warren y Lenahan¹⁰, analizando muestras de SiO_2 de diferentes espesores, deducen que los centros E' , que solo aparecen en muestras con espesores mayores de 500 Å,

se originan mediante un proceso de ionización por impacto. En muestras delgadas, la carga positiva que se origina no se debe a estos centros, y corresponde a la carga positiva anómala referenciada anteriormente. Esta carga anómala se produce, pues, por un mecanismo diferente al de la ionización por impacto^{6,10}.

5.1.2. Dependencia de los desplazamientos con el espesor de óxido y la energía del haz de electrones.

En los capítulos 3 y 4 se llevó a cabo el estudio de la influencia de la energía del haz primario en los desplazamientos del pico Auger. El modelo desarrollado preveía una dependencia de estos desplazamientos con E_p , a través del parámetro de termalización τ . Sin embargo, el valor de este parámetro ($\tau = d_{ox}/R_G$) depende igualmente del espesor del óxido d_{ox} . Una variación combinada de E_p y d_{ox} permitirá realizar un estudio más amplio de los procesos inducidos por el haz de electrones en películas delgadas de SiO_2 . En este sentido, se van a analizar una serie de muestras de diferentes espesores, cuyas características quedaron descritas en el apartado 2.3.2.

En primer lugar se llevará a cabo una caracterización de las muestras de tipo composicional, para posteriormente abordar el análisis de las características eléctricas de dichas películas. La figura 5.3 presenta el perfil Auger de composición en profundidad para la muestra OXC2. Dicho perfil se ha obtenido bombardeando la muestra con iones Ar^+ acelerados a una energía de 3 kV. La corriente iónica medida en la muestra era de 15 nA. Simultáneamente al bombardeo, se realizó la adquisición de los picos Auger correspondientes a las transiciones $\text{Si}(L_{2,3}\text{VV})$, tanto en el estado

puro como oxidado, C(KLL) y O(KLL). La intensidad electrónica utilizada fue de 50 nA, lo suficientemente baja como para evitar problemas de reducción inducida por el haz de electrones.

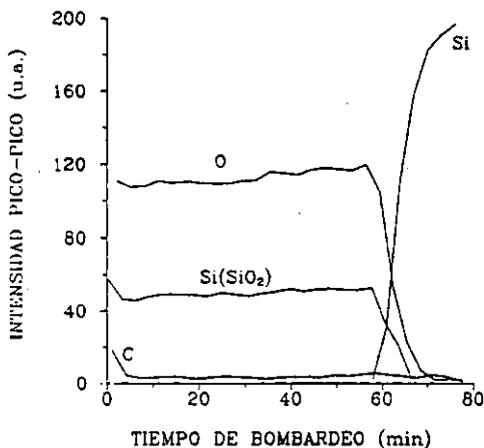


Figura 5.3: Perfil Auger de composición en profundidad de la muestra OXC2 (980 Å).

Como se puede comprobar en el perfil, las señales de oxígeno y silicio oxidado permanecen constantes hasta alcanzar la intercara SiO₂/Si, donde desaparecen, mientras que crece la señal correspondiente al silicio del sustrato. Si se aplica el formalismo semicuantitativo descrito en el apartado 4.2, y utilizando los factores relativos de sensibilidad $S_S=0.2$ y $S_O=0.27$, que fueron calculados en dicho apartado, se obtienen las siguientes concentraciones en volumen para silicio y oxígeno: $C_S \approx 33\%$ at. y $C_O \approx 67\%$ at. Estas concentraciones corresponden al óxido de silicio estequiométrico (SiO₂), y permanecen constantes a lo largo de toda la muestra. Los

perfiles realizados para las muestras OXC1 y OXC3 presentan idénticos resultados. Por lo tanto desde el punto de vista composicional, las muestras son óxidos estequiométricos.

La caracterización eléctrica Auger de estas muestras se ha llevado a cabo utilizando unas condiciones experimentales típicas:

- * $E_p = 1-3 \text{ kV}$
- * $I_{i0j} = 0.7-1 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$
- * adquisición de datos: método de la pendiente.
- * $\Delta Q_T = 0.09-0.12 \text{ Ccm}^{-2}$

En todos los experimentos relacionados con estas muestras, se han medido los desplazamientos del pico correspondiente a la transición $\text{Si}(L_{2,3}\text{VV})$, en la región de baja energía del espectro. Tal y como se puede ver en la figura 2.9, este pico corresponde al más intenso del espectro.

En la figura 5.4 se representan los resultados que se obtuvieron a 1 kV para los tres espesores citados. Las curvas de desplazamiento presentan una clara dependencia con el espesor. A medida que disminuye el espesor, el valor del desplazamiento, para una misma densidad de carga inyectada, disminuye. Además, mientras que las curvas obtenidas en las muestras OXC1 y OXC2 ponen de manifiesto una disminución del potencial de superficie, la curva asociada a la muestra OXC3 muestra un ligero aumento de dicho potencial (disminución de la energía cinética del electrón Auger), aunque nunca superior a los 0.3 eV.

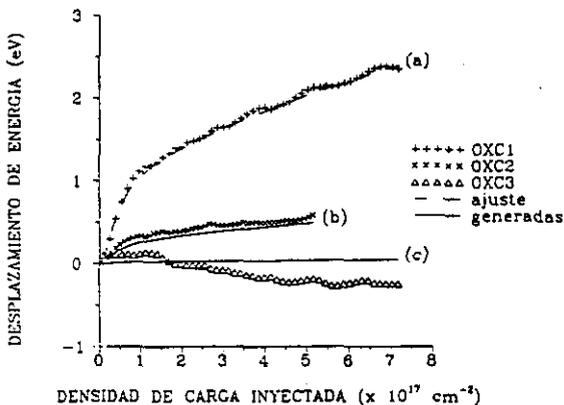


Figura 5.4: Curvas de desplazamiento obtenidas a 1 kV en las muestras OXC1 (2020 Å), OXC2 (980 Å) y OXC3 (305 Å). La curva de trazos (a) corresponde al mejor ajuste de la curva experimental obtenida en OXC1, mientras que las curvas continuas (b) y (c) corresponden a los desplazamientos teóricos según el modelo de termalización, calculados a partir de los parámetros obtenidos en el ajuste.

El modelo de termalización desarrollado en el capítulo 3 predice, a través del parámetro de termalización τ , una dependencia de los desplazamientos con el espesor del óxido. Con el objeto de comprobar si dicho modelo explica el comportamiento de las curvas de la figura 5.4, se ajustó la correspondiente a la muestra OXC1 a una *exponencial del tipo de la representada por la ecuación (3.25)*, para obtener así los parámetros característicos de las trampas. La elección de dicha curva se realizó teniendo en cuenta que es la que presenta los mayores desplazamientos, lo que garantiza una mayor fiabilidad en los valores de σ y N que se obtienen del ajuste. El mejor acuerdo entre la curva experimental y teórica se consiguió utilizando una suma

de dos exponenciales. La curva de trazos (a) de la figura 5.4 corresponde a dicho ajuste.

Tabla 5.1: Valores de σ y N obtenidos por caracterización Auger a 1 kV en la muestra OXC1 (2020 Å).

σ (cm ²)	N (cm ⁻³)
$2.3 \cdot 10^{-17}$	$1.2 \cdot 10^{16}$
$1 \cdot 10^{-18}$	$3.3 \cdot 10^{16}$

Los valores obtenidos para los parámetros característicos se muestran en la tabla 5.1, e indican la presencia de dos centros de captura, con secciones eficaces de 10^{-17} y 10^{-18} cm², y densidades de 10^{16} cm⁻³. Estos valores coinciden con los medidos en muestras de similares características mediante la técnica C-V²³⁻²⁵. Utilizando estos parámetros, se generaron las curvas teóricas de desplazamiento que el modelo predice para los otros dos espesores (muestras OXC2 y OXC3). Estas curvas se corresponden con las marcadas como (b) y (c) en la figura 5.4. El acuerdo que se obtiene al comparar con los datos experimentales en el caso de la muestra OXC2 es bastante satisfactorio. De hecho, si se ajusta la curva experimental, tal y como se hizo con la correspondiente a la muestra OXC1, nuevamente se necesitan dos componentes para conseguir el mejor acuerdo posible. Los parámetros σ y N que se obtienen en este caso, dados en la tabla 5.2, son muy similares a los obtenidos para la muestra más gruesa.

Tabla 5.2: Valores de σ y N obtenidos por caracterización Auger a 1 kV en la muestra OXC2 (980 Å).

σ (cm ²)	N (cm ⁻³)
$2.7 \cdot 10^{-17}$	$1.5 \cdot 10^{16}$
$1.5 \cdot 10^{-18}$	$2.2 \cdot 10^{16}$

Por lo tanto, la ecuación (3.25) explica de manera adecuada el comportamiento de las curvas de desplazamiento Auger con el espesor del aislante. Para la muestra más delgada, las previsiones del modelo (curva c) indican que no cabe esperar ningún desplazamiento del pico Auger.

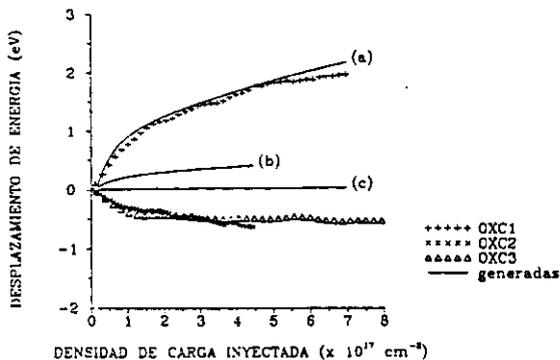


Figura 5.5: Curvas de desplazamiento teóricas (a),(b),(c) y experimentales, obtenidas a 2 kV en las muestras OXC1 (2020 Å), OXC2 (980 Å) y OXC3 (305 Å), respectivamente.

Experimentalmente, sin embargo, se observa una ligera disminución de la energía cinética del electrón. Este pequeño aumento del voltaje de superficie puede ser indicativo de algún tipo de dañado, no incluido en el formalismo de termalización.

Este efecto se pone de manifiesto claramente cuando se aumenta la energía del haz primario. La figura 5.5 representa los resultados obtenidos en la caracterización eléctrica Auger de las tres muestras para una energía primaria $E_p = 2$ kV. Asimismo, se comparan las curvas experimentales con las curvas teóricas (a), (b) y (c), generadas según la ecuación (3.25) utilizando los parámetros de la tabla 5.1. Para la muestra OXC1, el acuerdo entre experimento y modelo es bastante bueno. Por otro lado, al realizar el ajuste de la curva experimental a exponenciales del tipo de la ecuación (3.25), se reproduce la existencia de dos componentes, cuyos parámetros característicos vienen dados en la tabla 5.3. Estos valores de σ y N presentan un buen acuerdo con los correspondientes de las tablas 5.1 y 5.2. Estos resultados indican que la captura electrónica es el principal fenómeno responsable del desplazamiento del pico Auger.

Tabla 5.3: Valores de σ y N obtenidos por caracterización Auger a 2 kV en la muestra OXC1 (2020 Å).

σ (cm ²)	N (cm ⁻³)
$2.7 \cdot 10^{17}$	$1.5 \cdot 10^{16}$
$1.5 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{16}$

Sin embargo, el comportamiento previsto para las curvas de desplazamiento en las

muestras OXC2 y OXC3 se separa claramente de los resultados experimentales. Mientras que para la muestra OXC2 el modelo de termalización predice un pequeño desplazamiento del pico (≈ 0.4 eV) hacia energías mayores, la curva experimental muestra claramente una disminución de la energía cinética del pico Auger. Este mismo comportamiento presenta la curva obtenida en la muestra OXC3; por el contrario, el modelo no predice ningún tipo de desplazamiento en este caso.

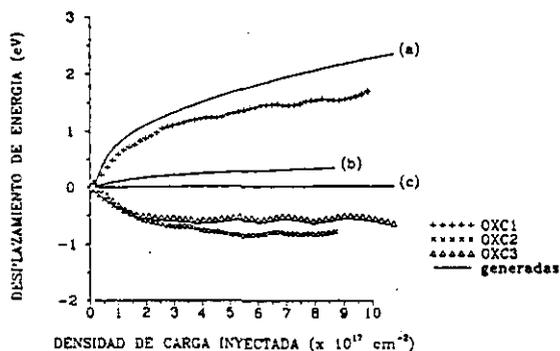


Figura 5.6: Curvas de desplazamiento teóricas (a), (b), (c), y experimentales, obtenidas a 3 kV en las muestras OXC1 (2020 Å), OXC2 (980 Å) y OXC3 (305 Å), respectivamente.

La caracterización eléctrica Auger de las tres muestras para una energía primaria $E_p = 3$ kV presenta resultados similares. La figura 5.6 ilustra las curvas experimentales obtenidas. Nuevamente, se presentan también las curvas teóricas generadas a partir de

la ecuación (3.25), utilizando los parámetros dados en la tabla 5.1 (curvas (a), (b) y (c) de la figura). Para la muestra OXC1, los desplazamientos experimentales que se obtienen muestran una disminución del voltaje de superficie. El modelo de termalización genera una curva que representa también una disminución del voltaje de superficie, aunque los valores de desplazamiento que predice son mayores que los observados experimentalmente. Después de una densidad de carga de 10^{18} cm^{-2} , la diferencia entre ambas curvas es de aproximadamente de 0.5 eV. Las curvas para las muestras OXC2 y OXC3 presentan comportamientos similares a los obtenidos para $E_p = 2$ kV. Mientras que el modelo predice que la posición del pico prácticamente no debe de variar, las curvas experimentales muestran un desplazamiento del pico Auger hacia energías menores. Este desplazamiento es de aproximadamente 0.7 eV cuando se ha inyectado 10^{18} electrones/ cm^2 . Por lo tanto, para $E_p = 3$ kV, el modelo de termalización no reproduce las curvas experimentales de desplazamiento. Cabe concluir que los procesos de captura electrónica incluidos en el modelo no son el único fenómeno responsable del desplazamiento de la posición en energía de los picos Auger.

Los aspectos más relevantes que se pueden extraer de este estudio de la dependencia de los desplazamiento Auger con el espesor del óxido son las siguientes:

i) El modelo de termalización explica de forma adecuada el comportamiento de las curvas de desplazamiento para $E_p = 1$ kV. La ecuación (3.25) predice un aumento del potencial de superficie cuando, para una energía de haz fija, se disminuye el espesor de la película aislante. La figura 5.4 muestra experimentalmente dicho aumento. Sin

embargo, hay que hacer notar una ligera desviación de la curva en la muestra más delgada, que muestra un desplazamiento negativo en energía del pico en cuestión.

ii) Por el contrario, para energías primarias de 2 y 3 kV, aparecen claras diferencias entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales, a medida que se disminuye el espesor de óxido. Las curvas obtenidas en las muestras OXC2 y OXC3 corresponden a una disminución de la energía cinética del electrón Auger entre 0.5 y 1 eV, mientras que las curvas teóricas mostraban unos desplazamientos casi nulos. Por otro lado, las predicciones del modelo de termalización ajustan los resultados experimentales obtenidos a 2 kV en la muestra más gruesa. Sin embargo, los desplazamientos teóricos para 3 kV son mayores que los obtenidos experimentalmente.

iii) Estas diferencias entre teoría y experimento sugieren que la captura de carga en trampas de electrones no es el único fenómeno involucrado en el desplazamiento del pico Auger. El aumento del potencial de superficie en el óxido que se da en las muestras OXC2 y OXC3 pone de manifiesto una acumulación neta de carga positiva en el óxido. Parece lógico, pues, suponer que los desplazamientos negativos del pico Auger son debidos a generación de carga positiva en la película inducida por el bombardeo electrónico.

En la figura 5.7 se presentan las mismas curvas, pero comparando para cada muestra la influencia en las mismas de la energía primaria del haz. Se puede observar que las curvas correspondientes a desplazamientos negativos no presentan una fuerte dependencia ni con el espesor ni con la energía del haz, siguiendo todas una cinética

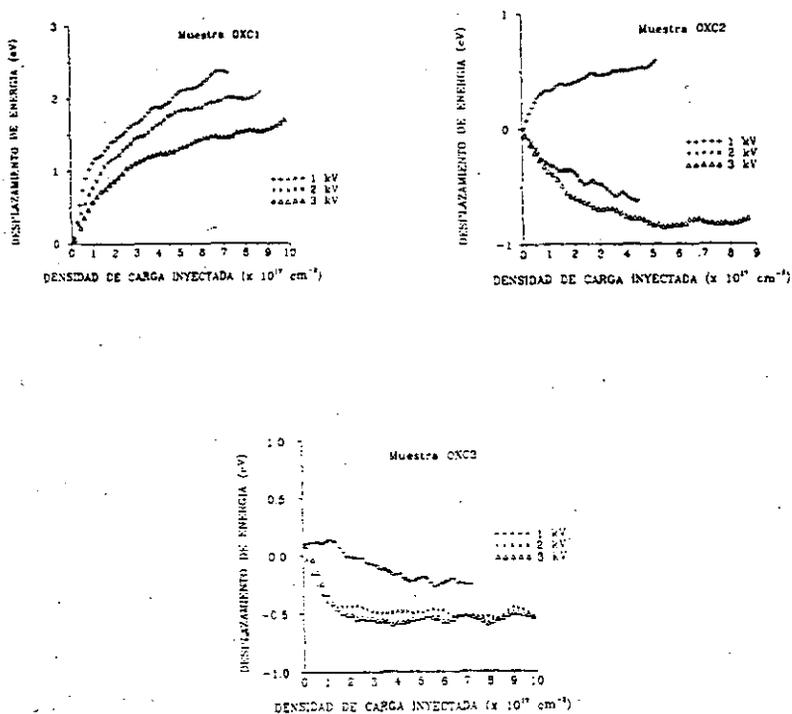


Figura 5.7: Curvas de desplazamiento a 1, 2 y 3 kV obtenidas en OXC1 (2020 Å), OXC2 (980 Å) y OXC3 (305 Å).

muy similar. Por el contrario, las curvas de desplazamiento positivo presentan una clara dependencia con d_{α} y E_p . Esta dependencia queda justificada en el marco del modelo de termalización.

5.2 MODELO DE GENERACION DE CARGA POSITIVA.

En el apartado 5.1.1. se han resumido los resultados principales obtenidos por diversos investigadores en el estudio de la generación de carga positiva en películas delgadas de SiO_2 mediante la técnica de caracterización C-V. Uno de los resultados más interesantes se refiere a la localización espacial de esta carga. A diferencia de la distribución de carga atrapada en trampas de electrones, que es constante en todo el óxido, la carga positiva se origina en la intercara SiO_2/Si o sus proximidades. Es fácil comprobar que la disminución de la energía cinética del electrón Auger que originaría una hoja de densidad superficial de carga N^+ situada a una distancia z_0 de la intercara viene dado por la expresión

$$\Delta E = \frac{eN^+d_{ox}}{\epsilon} \left(1 - \frac{z_0}{d_{ox}} \right) \quad (5.3)$$

que se obtiene sin más que integrar la ecuación de Poisson correspondiente. Si en vez de una hoja de carga se tiene una distribución no uniforme $\rho(z)$, el formalismo utilizado es muy similar^{26,27}. En este caso, el desplazamiento de energía se obtiene como

$$\Delta E = \frac{\int_0^{d_{ox}} z\rho(z)dz}{\epsilon} \quad (5.4)$$

Tomando el origen de coordenadas en la superficie del óxido, si se define el centroide de la distribución de carga z_c como

$$z_c = \frac{\int_0^{d_{ox}} z Q(z) dz}{\int_0^{d_{ox}} Q(z) dz} \quad (5.5)$$

la ecuación (5.4) se puede escribir como

$$\Delta E = \frac{e N_{ef} d_{ox}}{\epsilon} \quad (5.6)$$

donde $N_{ef} = \frac{z_c}{d_{ox}} N_{ox}^*$ es una densidad de carga superficial efectiva ($N_{ox}^* = \int_0^{d_{ox}} Q(z) dz$). Las ecuaciones (5.3) y (5.6) son formalmente idénticas, donde ahora los parámetros a tener en cuenta son el centroide z_c y la densidad efectiva N_{ef} . Para el caso de una densidad de carga constante, el valor del centroide es $d_{ox}/2$, y la ecuación (5.6) se transforma en la conocida expresión (3.3).

Con el objeto de analizar de forma cuantitativa la generación de carga positiva, y a la vista de las curvas experimentales, se propone una cinética de generación de primer orden^{1,6}, según la cual la disminución de la energía cinética del electrón Auger viene dada por

$$\Delta E = \frac{e N_{ef} d_{ox}}{\epsilon} (1 - e^{-\sigma_f^+ N_w}) \quad (5.7)$$

donde σ_f^+ es la sección eficaz de formación de carga positiva. El estudio de la generación de carga positiva se va a realizar utilizando en un primer paso las curvas obtenidas a 3 kV en las muestras OXC2 y OXC3. Ajustando ambas curvas a una

exponencial del tipo de la ecuación (5.7), se obtienen para los parámetros N_{ef} y σ_f^+ los valores que se presentan en la tabla 5.4

Tabla 5.4: Valores de σ_f^+ y N_{ef} obtenidos por caracterización Auger a 3 kV en las muestras OXC2 (a) y OXC3 (b).

σ_f^+ (cm ⁻²)	N_{ef} (cm ⁻²)
$0.7 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{11}$ (a)
$1.1 \cdot 10^{-17}$	$4.5 \cdot 10^{11}$ (b)

En ambos casos, las curvas se ajustan a una única exponencial, indicativo de un único tipo de defectos responsables de la generación de carga positiva. Esta idea se ve reforzada por la similitud de los valores que se obtienen para la sección eficaz de formación en ambas muestras. Si suponemos que la densidad superficial N_{ef}^+ es constante, es decir, independiente del espesor de óxido, la relación que se obtiene entre los centroides de carga para ambos tipos de muestras es, según los valores de la tabla 5.4, $z_c(\text{OXC3})/z_c(\text{OXC2}) \approx 0.7$. Si la carga positiva se genera sólo en la intercara, la relación de centroides que se obtendría sería de $z_c(\text{OXC3})/z_c(\text{OXC2}) = d_{ox}(\text{OXC3})/d_{ox}(\text{OXC2}) \approx 0.3$, valor que no corresponde al experimental. Por lo tanto, en nuestro caso los centroides de carga no parecen situarse en la intercara, sino que más bien deben de estar localizados en el volumen del óxido. Más concretamente, el hecho de que la relación experimental entre centroides para ambas muestras sea próxima a la unidad significa que la posición del centroide de carga no debe presentar una fuerte dependencia con el espesor de óxido. Fischetti¹ encontró un resultado

similar en experimentos de inyección de electrones por avalancha aplicando un voltaje bias negativo a la puerta del sistema MOS empleado. En este caso, el valor del centroide para la carga positiva se situaba claramente en el volumen del óxido.

Como resumen, de esta primera parte del estudio se pueden destacar los siguientes puntos:

- i) Existe un único tipo de defectos responsables de la generación de carga positiva.
- ii) El centroide de la distribución de carga se situa en el volumen del óxido, más que en la intercara.

Con estas dos ideas en mente, se ha propuesto un modelo de generación de carga positiva basado en la función de deposición de energía $\Phi(z)$ que se introdujo en el capítulo 3.

Como se ha señalado previamente, los centros E' ($O_2 \equiv Si^+$) son una de las fuentes de generación de carga positiva en el óxido de silicio. En un experimento convencional de inyección por avalancha, los electrones viajan a través del óxido con una energía media del orden de eV. Weinberg y col.²⁸ han estimado un valor aproximado de 13 eV como energía umbral para conseguir una ionización por impacto en el SiO_2 . Brorson y col.²⁹, usando una técnica de emisión en vacío, midieron la distribución de energía de los electrones inyectados en el óxido. Observaron que en películas con espesores de 500 Å se necesitaban campos anódicos del orden de 9 MV/cm para conseguir que la cola de la distribución en energía de los electrones superase la energía umbral de ionización. Si la muestra era de 1000 Å, el valor del campo anódico se reducía a 5 MV/cm, que sigue siendo un campo bastante intenso.

Por lo tanto, un modelo de generación de centros E' mediante procesos de ionización por impacto en experimentos de inyección de electrones por avalancha solo puede utilizarse en muestras gruesas y aplicando campos intensos.

Sin embargo, la situación física que se presenta en nuestro caso es radicalmente diferente. La figura 5.8 presenta el valor de la energía media de la distribución de electrones para 1, 2 y 3 kV, así como las curvas de deposición de energía correspondientes.

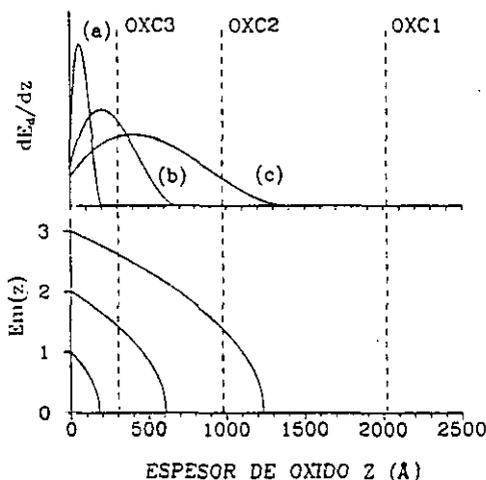


Figura 5.8: Curvas de deposición de energía $\Phi(z)$ y energía media $E_m(z)$ de la distribución de electrones para 1(a), 2(b) y 3(c) kV.

El valor de la energía media de los electrones en el óxido es suficientemente alta como para que sean perfectamente posibles procesos de ionización por impacto en el volumen del SiO_2 . Otro punto a tener en cuenta es que la energía no se deposita en la película de manera uniforme, sino que presenta un máximo, tal y como se puede

apreciar en la figura. Suponiendo que el ritmo de rotura de enlaces, responsables de la generación de la carga positiva, es proporcional a la función de deposición de energía, se puede aproximar la posición del centroide de la distribución de carga positiva a la posición del máximo de la curva de deposición, donde la rotura de enlaces presenta su mayor efectividad. Teniendo en cuenta la expresión de la función $\Phi(z)$, que viene dada por la ecuación (3.15), se puede calcular la posición teórica del máximo de energía. Dicha posición corresponde a un valor $z_m = 0.3R_G$. Realizando la aproximación $z_c \approx z_m$, los valores del centroide de la distribución de enlaces rotos correspondiente a las energías en estudio son: $z_c(2 \text{ kV}) \approx 200 \text{ \AA}$; $z_c(3 \text{ kV}) \approx 400 \text{ \AA}$. Estos serán los valores que se emplearán para los centroides de la distribución de carga positiva.

Con el fin de comprobar la validez de este sencillo modelo, se van a analizar los resultados experimentales presentados anteriormente. En la figura 5.8, se comprueba que, para 2 y 3 kV, en el caso de la muestra OXC3, las curvas de deposición de energía presentan su máximo en un entorno próximo de la intercara SiO_2/Si . Teniendo en cuenta que la intercara es una zona donde los enlaces están debilitados, debido al acoplamiento de las redes del SiO_2 (amorfo) y del Si (cristalino), se comportará como una zona de ruptura muy preferente, por lo que se puede considerar que el centroide de carga estará situado muy próximo a la intercara. Los resultados experimentales obtenidos confirman esta idea. En la tabla 5.5 se presentan los valores de los parámetros N_{e^+} y σ_e^+ obtenidos del ajuste según la ecuación (5.7) de las curvas experimentales a 2 kV para las muestras OXC2 y OXC3.

Tabla 5.5: Valores de σ_f^* y N_{ef} obtenidos por caracterización Auger a 2 kV en las muestras OXC2 (a) y OXC3 (b).

σ_f^* (cm ²)	N_{ef} (cm ⁻²)
$0.6 \cdot 10^{17}$	$1.4 \cdot 10^{11}$ (a)
$1.4 \cdot 10^{17}$	$4.3 \cdot 10^{11}$ (b)

La coincidencia en los valores de N_{ef} y σ_f^* obtenidos en la muestra OXC3 a 2 y 3 kV (tablas 5.4 y 5.5) indica que la posición del centroide en ambos casos es la misma. Además, si la posición del centroide se sitúa en la región de la intercara se tiene que, en este caso, el valor de N_{ef} corresponderá al valor real N_{e^+} de la densidad superficial de carga. Una vez conocida la magnitud N_{e^+} , y con el valor de los centroides estimados por el modelo, se pueden obtener los valores de la densidad efectiva N_{ef} que el modelo predice para las muestras OXC1 y OXC2, y compararlos con los valores experimentales.

Para la muestra OXC2, el factor de corrección correspondiente a las curvas de 2 y 3 kV es $z_e/d_{ox} = 0.2$ y 0.4 , respectivamente. Los valores esperados de N_{ef} asociados a estos voltajes, tomando $N_{e^+} = 4.5 \cdot 10^{11}$ cm⁻², serían $N_{ef}(2 \text{ kV}) \approx 9 \cdot 10^{10}$ cm⁻² y $N_{ef}(3 \text{ kV}) \approx 1.8 \cdot 10^{11}$ cm⁻², que muestran un acuerdo muy satisfactorio con los valores experimentales de las tablas 5.4 y 5.5. Para la energía de 1 kV, la posición teórica del centroide sería $z_e(1 \text{ kV}) \approx 60$ Å, y el valor calculado para el potencial superficial asociado a la densidad efectiva de carga correspondiente es de 0.1 eV. Por esta razón, el efecto de la generación de carga positiva en el volumen debe de ser totalmente

despreciable en las curvas de 1 kV. En la figura 5.4, correspondiente a las curvas obtenidas en las tres muestras a 1 kV, se prueba, efectivamente, cómo las curvas correspondientes a las muestras OXC1 y OXC2 se pueden explicar mediante el modelo de termalización, poniendo de manifiesto únicamente los efectos asociados a procesos de captura en trampas de electrones. La curva obtenida en la muestra OXC3 muestra un pequeño desplazamiento negativo no previsto por nuestro modelo, que pudiera estar relacionado con rotura de enlaces en la propia intercara o sus proximidades, por electrones que no hayan sido completamente termalizados. En este sentido, hay que recordar que a 1 kV, la profundidad de penetración de los electrones es de cerca de 200 Å, y que la zona de enlaces tensionados puede llegar a 100 Å más allá de la intercara.

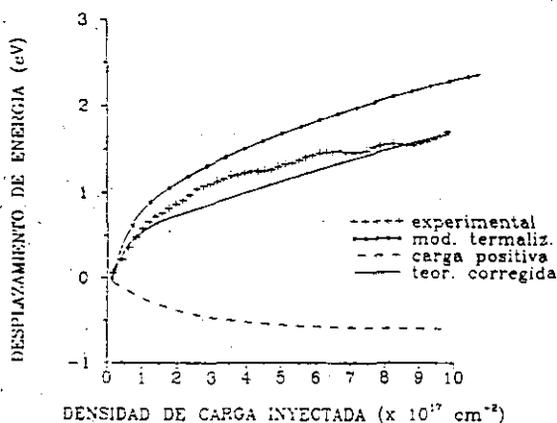


Figura 5.9: Curva teórica de desplazamientos según el modelo de termalización obtenida a 3 kV para la muestra OXC1, y corregida con una componente de desplazamiento asociada a la carga positiva.

La diferencia existente entre la curva teórica y experimental a 3 kV en la muestra OXC1 también puede ser explicada utilizando este modelo. La figura 5.9 presenta la curva teórica predicha por el modelo de termalización, corregida con la contribución del desplazamiento de la carga positiva. Esta componente negativa se ha estimado aplicando el factor de corrección z_c/d_{ex} a la densidad obtenida en la muestra OXC3, y suponiendo una sección eficaz $\sigma_f^+ \approx 10^{-17} \text{ cm}^2$. Con estos valores, se ha simulado una cinética de generación de acuerdo a la ecuación (5.7).

Como se puede comprobar en la figura, el acuerdo entre la curva teórica y experimental es mejor una vez que se ha incluido el efecto de la generación de carga positiva.

En definitiva, el modelo propuesto explica de manera altamente satisfactoria el comportamiento de las curvas de desplazamiento negativo. Este modelo se puede resumir en los siguientes aspectos:

i) La generación de carga positiva está asociada directamente a procesos de ruptura de enlace mediante ionización por impacto, inducidos por el haz de electrones. En este sentido, la sección eficaz del proceso ($\sigma_f^+ \approx 10^{-17} \text{ cm}^2$) es del mismo orden de magnitud que la medida en procesos de generación de carga positiva asociada a la formación de enlaces no saturados¹.

ii) Estos procesos son proporcionales a la energía depositada en el sólido por el haz de electrones, y cuyo máximo se encuentra a una distancia $z_c \approx 0.3R_G$ de la superficie del óxido.

iii) Los desplazamientos de la energía Auger asociados a la carga positiva no

presentan una fuerte dependencia ni con la energía primaria ni con el espesor del óxido.

iv) Estos dos parámetros, por el contrario, son importantes a la hora de buscar condiciones experimentales con las que se minimice los efectos de la generación de carga positiva en el desplazamiento de los picos Auger. Esta minimización se consigue con energías bajas y espesores altos. Por ejemplo, para $E_p = 1$ kV, la posición de los picos prácticamente no se ve afectada incluso a espesores tan pequeños como 300 Å. Sin embargo, para espesores de 2000 Å y energías de 3 kV la generación de carga positiva desplaza la posición de los picos.

5.3 REFERENCIAS.

1. M.V. Fischetti. *J.Appl.Phys.* 57, 2860 (1985).
2. T.P. Ma. *Appl.Phys.Lett.* 27, 615 (1975).
3. Y. Miura, K. Yamabe, Y. Komiya and Y. Tarui. *J.Electrochem. Soc.* 127, 191 (1980).
4. P. Balk and N. Klein. *Thin Solid Films* 89, 329 (1982).
5. R.E. Mikawa and P.M. Lenahan. *J.Appl.Phys.* 59, 2054 (1985).
6. L.P. Trombetta, F.J. Feigl and R.J. Zeto. *J.Appl.Phys.* 69, 2512 (1991).
7. D.A. Buchanan and D.J. DiMaria. *J.Appl.Phys.* 67, 7439 (1990).
8. Y. Nissan-Cohen, J. Shappir and D. Frohman-Bentchkowsky. *J.Appl.Phys.* 57, 2830 (1985).
9. W.L. Warren and P.M. Lenahan. *Appl.Phys.Lett.* 49, 1296 (1986).
10. W.L. Warren and P.M. Lenahan. *J.Appl.Phys.* 62, 4305 (1987).

11. P.M. Lenahan and P.V. Dressendorfer. Appl.Phys.Lett 44, 96 (1984).
12. P.M. Lenahan and P.V. Dressendorfer. J.Appl.Phys. 55, 3495 (1984).
13. E.H. Poindexter, P.J. Caplan, B.E. Deal and R.P. Razouk. J.Appl.Phys. 52, 879 (1981).
14. G.J. Gerardi, E.H. Poindexter, P.J. Caplan and N.M. Johnson. Appl.Phys.Lett. 49, 348 (1986).
15. E.H. Poindexter, P.J. Caplan and G.J. Gerardi in *"The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface"* (ed. C.R. Helms and B.E. Deal, Plenum, N.York 1988) pag. 299.
16. Z.A. Weinberg, W.C. Johnson and M.A. Lampert. J.Appl.Phys. 47, 248 (1976).
17. N. Klein and P. Solomon. J.Appl.Phys. 47, 4364 (1976).
18. S.K. Lai and D.R. Young in *"Insulating films on Semiconductors"* (ed. M. Schulz and G. Pensl, Springer Series in Electrophysics vol. 7, Springer, Berlin 1981) pag.118.
19. Z.A. Weinberg, D.R. Young, D.J. DiMaria and G.W. Rubloff. J.Appl.Phys. 50, 5757 (1979).
20. D.L. Griscom, D.B. Brown and N.S. Saks in *"The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface"* (ed. C.R. Holms and B.E. Deal, Plenum, N.York 1988) pag 287.
21. R. Gale, F.J. Feigl, C.W. Magee and D.R. Young. J.Appl. Phys. 54, 1457 (1983).
22. D.L. Griscom. J.Appl.Phys. 58, 2524 (1985).
23. A.Hartstein and D.R. Young. Appl.Phys.Lett. 38, 631 (1981).
24. F.J. Feigl, D.R. Young, D.J. DiMaria, S. Lai and J. Calise. J.Appl.Phys. 52, 5665 (1981).
25. P. Balk, M. Aslam and D.R. Young. Solid-State Electron. 27, 709 (1984).
26. E.H. Nicollian, C.N. Berglund, P.F. Schmidt and J.M. Andrews. J.Appl.Phys. 42, 5654 (1971).
27. T.H. Ning and H.N. Yu. J.Appl.Phys. 45, 5373 (1974).

28. Z.A. Weinberg, M.V. Fischetti and Y. Nissan-Cohen. *J.Appl.Phys.* 59, 824 (1986).

29. S.D. Brorson, D.J. DiMaria, M.V. Fischetti, F.L. Pesavento, P.M. Solomon and D.W. Dong. *J.Appl.Phys.* 58, 1302 (1985).

6

Tratamientos térmicos.

6.1 INTRODUCCION.

Desde la implantación de las estructuras MOS en la tecnología de semiconductores, uno de los aspectos más importantes se ha relacionado con la búsqueda de tratamientos térmicos que mejoren las características eléctricas de las películas de óxido de silicio. El proceso de fabricación de un transistor MOSFET incluye una serie de diferentes tratamientos térmicos en atmósferas de O_2 , N_2 , H_2 o forming gas ($N_2+10\%H_2$), aplicados en rangos de temperatura que varían entre $450^\circ C$ y $1000^\circ C^{1-7}$. Estos tratamientos están orientados principalmente a minimizar los efectos de los diferentes tipos de carga eléctrica que se presentan en el óxido térmico de silicio. En otros casos, como puede ser el tratamiento con forming gas a $450^\circ C$, el objetivo es mejorar los contactos eléctricos metal-semiconductor. Por otro lado, la tendencia actual en Microelectrónica hacia la tecnología de ultra alta escala de integración (ULSI) exige trabajar con espesores para el óxido de puerta en torno a 100 \AA . En este rango de espesores, las características eléctricas del óxido térmico de silicio no son aceptables, ya que es precisamente en esta región cercana a los 100 \AA de la intercara SiO_2/Si donde se concentra el mayor número de defectos. En la actualidad, existe un número

importante de trabajos de investigación enfocados al estudio de tratamientos térmicos en películas de SiO_2 con espesores menores de 300 \AA^{14} . En este sentido, los tratamientos de nitruración de películas delgadas de SiO_2 , a los cuales se dedicó el capítulo 4, cobran relevante importancia por la mejora apreciable de las características eléctricas (aumento de la constante dieléctrica, endurecimiento de la intercara a la radiación, mejora de las propiedades de ruptura) de películas ultradelgadas de SiO_2 ($d_{ox} \leq 300 \text{ \AA}$). Sin embargo, una de las desventajas de este tratamiento es el aumento en la densidad de trampas que se produce. Tratamientos posteriores de reoxidación de la lámina^{1,9,15} eliminan en gran medida estos centros de captura. La influencia de otra serie de parámetros, como la temperatura o el tiempo de recocido, está igualmente orientado a la mejora de la calidad de las películas.^{9,11,16-18}

El objetivo que se plantea en este capítulo es el estudio de la influencia que pueden tener los tratamientos térmicos a alta temperatura en la cinética de los desplazamientos en energía de los picos Auger. Con este fin, se sometió al conjunto de muestras OXC a un recocido a 1000°C en presencia de un flujo continuo de amoníaco de alto grado de pureza. La duración del tratamiento fue de 1 hora a partir de alcanzar el horno la temperatura deseada. El interés del NH_3 se centra principalmente en su aplicación como agente nitrurante (capítulo 4). En este caso, la temperatura elegida (1000°C) no es suficientemente alta como para conseguir una fuerte nitruración de las láminas OXC. Nuestra atención se va a concentrar en analizar los efectos del recocido propiamente dicho, comparando posteriormente con resultados conocidos en relación a tratamientos convencionales en atmósfera de N_2 .

6.2 CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS TRATADAS.

6.2.1 Caracterización Auger de composición química.

En un primer paso se procedió a la caracterización composicional de las muestras, usando como herramienta la espectroscopía de electrones Auger, para posteriormente realizar la caracterización Auger eléctrica. En la figura 6.1 se presenta el perfil Auger de composición en profundidad correspondiente a la muestra OXC1, una vez que fue sometida al tratamiento térmico.

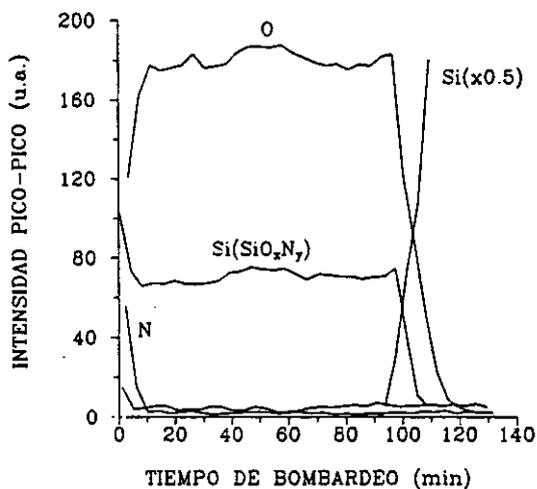
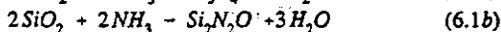


Figura 6.1: Perfil Auger de composición en profundidad correspondiente a la muestra OXC1 (2020 Å) tratada térmicamente.

El perfil se obtuvo bombardeando la superficie de la muestra con iones Ar^+ acelerados a 3 kV. La adquisición de espectros se realizó a intervalos regulares, simultáneamente

al bombardeo iónico. La densidad de corriente iónica utilizada fue de 10 nA al principio del experimento, y al alcanzar la intercara, aumentándose a 30 nA durante el análisis del volumen del óxido. Observando la figura 6.1, la principal novedad que se advierte es la aparición en el espectro del pico correspondiente a la transición (KLL) 379 eV del nitrógeno. Por lo tanto, existe reacción química de la película de SiO₂ con la atmósfera de NH₃ en la que se realizó el recocido. Aplicando nuevamente el tratamiento Auger semicuantitativo, se obtienen las siguientes concentraciones para la superficie de la muestra: C_{Si} ≈ 42% at.; C_N ≈ 21% at.; C_O ≈ 37% at. La intensidad del pico de C era lo suficientemente pequeña como para poder despreciar su influencia en los cálculos. Para el sistema Si-O-N; se conoce la estabilidad de las siguientes cuatro fases: Si, SiO₂, Si₂N₂O y Si₃N₄¹⁹. Las posibles reacciones que pueden tener lugar entre la película de óxido y la atmósfera nitrurante son²⁰



En el caso que estamos tratando, la concentración de nitrógeno relativa a la concentración de nitrógeno y oxígeno es $C_{N,r} = C_N / (C_N + C_O) = 0.36$. Este valor descarta la existencia única de Si₃N₄ ($C_{N,r} = 1$) o Si₂N₂O ($C_{N,r} = .67$), siendo más razonable suponer la coexistencia de uno de estos compuestos con el óxido de silicio. Llamando x a la fracción en la que aparece el producto de la reacción (6.1), y siendo lógicamente $(1-x)$ la fracción en que aparece el SiO₂, se puede hacer un sencillo cálculo para estimar la concentración relativa $C_{N,r}$ para cada una de las dos reacciones posibles. La figura 6.2 es un resumen de los resultados obtenidos. Como se puede

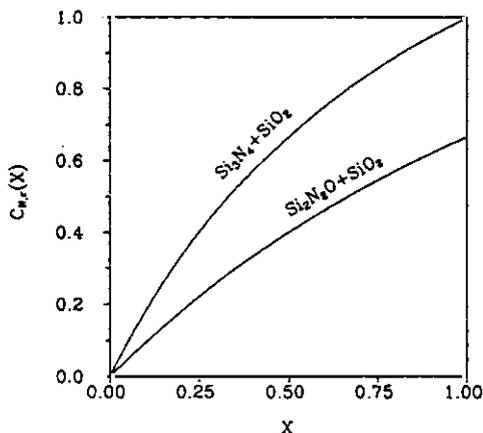


Figura 6.2: Valores de la concentración relativa C_{N_r} en función de la proporción x en que aparece el producto de la reacción (6.1).

comprobar, no se pueden descartar ninguna de las dos posibles reacciones. Para el valor $C_{N_r}=0.36$, se obtiene un valor $x=0.22$ para la reacción (6.1a) y un valor $x=0.44$ para la reacción (6.1b). Sin embargo, es posible suponer que la reacción (6.1b) es predominante frente a la reacción (6.1a), debido a su menor variación de la energía libre²⁰. Por otra parte, algunos autores^{20,21} han sugerido la formación predominante de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ en experimentos de nitruración de similares características.

Para un espectro correspondiente a un tiempo de 8 minutos de bombardeo iónico, el pico Auger del nitrógeno ha desaparecido completamente. Si se realiza el análisis semicuantitativo, las concentraciones que se obtienen para Si y O son las siguientes: $C_{\text{Si}} \approx 35\%$ at.; $C_{\text{O}} \approx 65\%$ at., que corresponden al SiO_2 estequiométrico. Estas concentraciones permanecen constantes hasta llegar a la intercara, donde aparece la

señal correspondiente al silicio del sustrato, disminuyendo las señales de oxígeno y silicio oxidado. La velocidad de pulverizado de la película que se ha estimado es de 10 Å/min. Por lo tanto, la reacción de nitruración se ha producido hasta una profundidad de unos 80 Å. A partir de este punto, no se observa señal de N ni en el volumen del óxido, ni en la intercara SiO₂/Si. Estos resultados coinciden con las ideas generales expuestas en el capítulo anterior sobre la reacción de nitruración, a saber:

- a) Se trata de una reacción de intercambio entre oxígeno y nitrógeno. En la figura 6.1 se aprecia la relación existente entre la disminución de la intensidad de nitrógeno y el aumento de la señal correspondiente al oxígeno.
- b) La concentración de nitrógeno en películas delgadas de oxinitruros es mayor en la superficie que en el resto del volumen.
- c) La nitruración es un proceso de difusión y, por tanto, muy dependiente de la temperatura.

En referencia a este último punto, cabe señalar que en nuestro caso no se ha producido la nitruración completa de la película, ya que no se detecta señal de N en el volumen de la lámina, ni tampoco se observa la nitruración preferente de la intercara SiO₂/Si. Probablemente esto sea debido a que la temperatura no haya sido suficientemente alta. Por lo tanto, la muestra no se puede considerar como un oxinitruro de silicio.

Los resultados que se obtienen para la muestra OXC2 una vez que ha sido tratada, son muy similares a los expuestos anteriormente. La figura 6.3 corresponde al perfil de composición de esta muestra. Las concentraciones que se obtienen en superficie son

las siguientes: $C_{Si} \approx 46\%$ at.; $C_{N} \approx 18\%$ at.; $C_{O} \approx 36\%$ at. La concentración relativa de nitrógeno que se obtiene es $C_{N_r} \approx 0.33$, que coincide con el valor correspondiente a la superficie de la muestra OXC1. Tampoco presenta incorporación de nitrógeno en el volumen o la intercara.

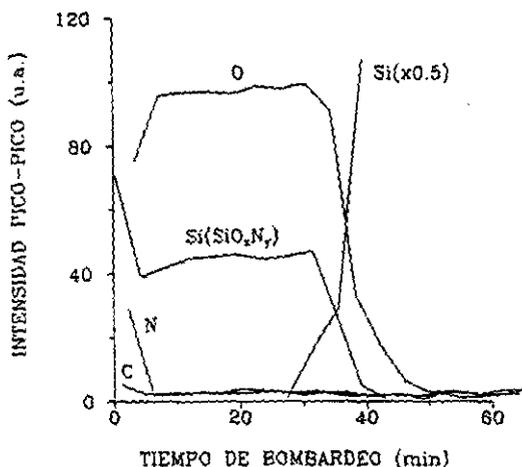


Figura 6.3: Perfil Auger de composición en profundidad correspondiente a la muestra OXC3 (980 Å) tratada térmicamente.

En el caso de la muestra más delgada (OXC3), el perfil de composición presenta algunas diferencias. Dicho perfil se representa en la figura 6.4. Las concentraciones que se obtienen en superficie son: $C_{Si} \approx 39\%$ at.; $C_{N} \approx 26\%$ at.; $C_{O} \approx 35\%$ at. La concentración relativa de nitrógeno es $C_{N_r} \approx 0.43$, valor que es un 20% mayor que el obtenido para la superficie de las dos muestras anteriores. Esta concentración disminuye a medida que se bombardea la muestra, hasta que después de un tiempo de

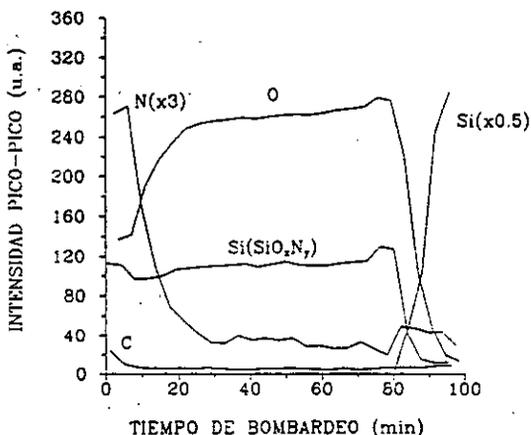


Figura 6.4: Perfil Auger de composición en profundidad correspondiente a la muestra OXC3 (305 Å) tratada térmicamente.

bombardeo de 30 min. ha descendido hasta un valor $C_{N_s} = 0.05$. La velocidad estimada de pulverización fue de 3.5 Å/min. Por lo tanto, la concentración de nitrógeno ha disminuido en relación a la superficie hasta una profundidad aproximada de 100 Å. Sin embargo, y a diferencia de las muestras anteriores, se detecta señal de nitrógeno a lo largo de todo el perfil. Además, se observa un aumento de dicha señal al llegar a la intercara, donde la concentración relativa de nitrógeno alcanza un valor $C_{N_s} = 0.15$. Este aumento de la concentración de nitrógeno en la intercara está de acuerdo con las observaciones de otros autores en películas delgadas de oxinitruros, tal como se había señalado en el capítulo anterior. En resumen, se puede considerar que el tratamiento en atmósfera de NH_3 ha nitrado la muestra OXC3, dando lugar

a un oxinitruro de silicio típico. Por el contrario, las muestras OXC1 y OXC2 sólo presentan incorporación de nitrógeno en un espesor inicial de 100 Å, aproximadamente.

6.2.2 Caracterización eléctrica Auger. Trampas de electrones.

Una vez realizada la caracterización de las muestras sometidas al recocido desde el punto de vista de composición química, se van a analizar los resultados más interesantes que se han obtenido en el estudio de los procesos de captura de carga y dañado inducido por el haz.

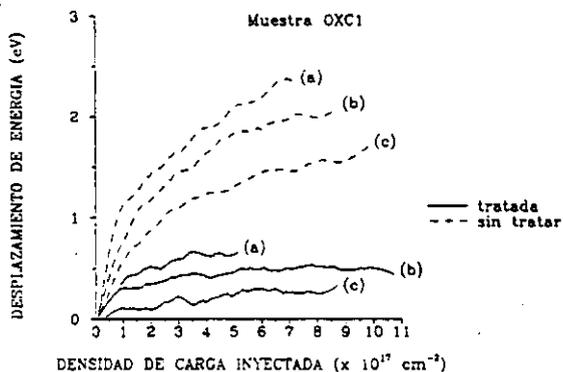


Figura 6.5: Curvas de desplazamiento obtenidas en la muestra OXC1 (2020 Å) a 1 (a), 2 (b) y 3 (c) kV, antes y después del tratamiento térmico.

En la figura 6.5 se representan las curvas de desplazamiento del pico Auger correspondiente a la transición ($L_{2,3}VV$) del silicio, obtenidas para 1, 2 y 3 kV en la muestra OXC1, una vez que ha sido sometida al tratamiento térmico descrito en el apartado anterior. Las condiciones experimentales en que han sido obtenidas son las reseñadas en anteriores apartados. Además, se incluyen las curvas de desplazamiento del mismo pico en la muestra sin tratar, con el objeto de analizar la influencia del recocido en dichas curvas. Como se puede observar, los desplazamientos medidos en las muestras tratadas son mucho menores, estando en cualquier caso por debajo de 0.5 eV. Parece claro, pues, que el tratamiento a alta temperatura ha afectado de manera drástica los procesos de captura en trampas del óxido. La tabla 6.1 presenta los valores de los parámetros característicos σ y N que se obtienen al ajustar la curva de 1 kV a ecuaciones del tipo de las exponenciales (3.25). En este caso, el mejor ajuste se obtiene al utilizar una única componente. En la tabla 6.1 se han añadido los valores que se obtuvieron en el ajuste cuando se utilizaron dos componentes.

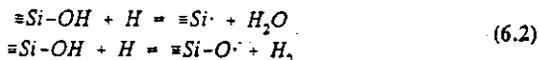
Tabla 6.1: Valores de los parámetros σ y N obtenidos al ajustar la curva de 1 kV correspondiente a la muestra OXC1 (2020 Å) tratada térmicamente. Se comparan los resultados obtenidos cuando se emplean en el ajuste una o dos componentes, a través del valor del error cuadrático medio r y del coeficiente de información de Akaike (CIA).

	σ (cm ²)	N (cm ⁻³)	r	CIA
1 comp.	$0.8 \cdot 10^{-17}$	$7.3 \cdot 10^{15}$	0.0216	-375.4
2 comp.	$1.5 \cdot 10^{-17}$ $0.7 \cdot 10^{-17}$	$1.5 \cdot 10^{15}$ $6 \cdot 10^{15}$	0.0214	-372

El error cuadrático medio r para ambos ajustes es muy similar. Sin embargo, el criterio de información de Akaike (CIA) es menor para el ajuste a una componente. Este coeficiente es un criterio para minimizar el número de parámetros que se pueden variar en un ajuste. Representa un balance entre el error que se obtiene en el ajuste y el número de parámetros empleado, considerándose el mejor ajuste aquel que minimiza el valor de CIA. Además, es importante señalar también que, en el ajuste con dos componentes, las secciones eficaces que se obtienen difieren sólo en un factor de 2, por lo que no se puede hablar de dos centros de captura diferentes. Por lo tanto, sólo se obtiene la contribución al desplazamiento del pico Auger de un único centro de captura, con una sección eficaz $\sigma \approx 10^{-17} \text{ cm}^2$. Si se comparan los valores de los parámetros característicos que se reflejan en la tabla 5.6 para una componente con los obtenidos para la misma muestra sin tratar (ver tabla 5.1), se puede comprobar que el recocido térmico ha eliminado la contribución al desplazamiento del centro de captura con sección eficaz $\sigma \approx 10^{-18} \text{ cm}^2$. En la muestra recocida, por tanto, la densidad de este tipo de trampas debe ser menor que 10^{15} cm^{-3} , valor que corresponde a la densidad mínima necesaria en esta muestra para observar desplazamientos de los picos Auger obtenidos a 1 kV. La trampa con sección eficaz más rápida ($\sigma \approx 10^{-17} \text{ cm}^2$) sigue contribuyendo al desplazamiento, aunque su densidad en la muestra se ha reducido en relación al valor obtenido antes del tratamiento.

Parece existir un acuerdo generalizado en atribuir la trampa con sección eficaz $\sigma \approx 10^{-18} \text{ cm}^2$ a grupos H_2O débilmente ligados¹⁻³. El comportamiento de este centro en relación al recocido puede explicarse a partir de la pérdida de "agua" que sufre el

óxido al someterle a un proceso de alta temperatura. Esta pérdida de "agua" se produce mediante difusión de estos radicales a través del óxido, escapando en la región superficial. La energía para activar este proceso no debe ser muy grande. Como dato comparativo, la energía de activación de la difusión de agua en el óxido de silicio es de 0.35 eV²². Diversos investigadores^{1,3,23,24} han encontrado un comportamiento similar de este centro cuando se somete la muestra a recocidos en atmósfera de nitrógeno a temperaturas del orden de los 1000°C, observando además que este tratamiento no afecta de forma sustancial a otro tipo de trampas. En nuestro caso, la trampa con sección eficaz $\sigma \approx 10^{-17}$ cm² no se consigue eliminar mediante el recocido, aunque su densidad se ha visto ligeramente disminuida. Esta trampa se suele asociar con la presencia de grupos OH en el óxido^{25,26}. Estos grupos pueden reaccionar con radicales (principalmente hidrógeno) que difunden en procesos a alta temperatura, siguiendo reacciones del tipo^{5,27}



que explicarían esa ligera reducción en la concentración de estos centros.

Si se ajustan las curvas obtenidas a 2 y 3 kV según la ecuación (3.25), se obtienen los parámetros σ y N que se reflejan en la tabla 6.2. En ambos casos el mejor ajuste se conseguía utilizando una única componente. Se comprueba que los resultados obtenidos para la curva de 2 kV son muy similares a los que reflejan la tabla 6.1, por lo que el modelo de termalización explica de forma adecuada los desplazamientos obtenidos a este voltaje. Sin embargo, aparecen importantes discrepancias en los

valores de los parámetros característicos obtenidos a partir de la curva de 3 kV. Este comportamiento, que no explica el modelo de termalización, será relacionado posteriormente con fenómenos de generación de carga positiva.

Tabla 6.2: Valores de σ y N obtenidos por caracterización Auger a 2 (a) y 3 (b) kV en la muestra OXC1 (2020 Å) tratada térmicamente.

σ (cm ²)	N (cm ⁻³)
$0.8 \cdot 10^{-17}$	$6 \cdot 10^{15}$ (a)
$0.3 \cdot 10^{-17}$	$4 \cdot 10^{15}$ (b)

Como resumen, las conclusiones más importantes que se pueden señalar son

i) Los desplazamientos del pico Auger en las muestras sometidas al tratamiento térmico son menores en relación a los resultados obtenidos en las muestras sin tratar.

ii) El recocido ha afectado principalmente a la trampa con sección eficaz $\sigma \approx 10^{-18}$ cm², eliminando su contribución al desplazamiento del pico Auger.

iii) Sin embargo, la trampa más rápida ($\sigma \approx 10^{-17}$ cm²) se ve afectada en mucha menor medida por el tratamiento, y sigue contribuyendo al desplazamiento del pico Auger.

iv) En general, el tratamiento térmico dado a la muestra OXC1 en atmósfera de NH₃ ha afectado a las características eléctricas de la película de una forma muy similar a los tratamientos en atmósfera de N₂ reseñados en la literatura.

Este último punto sugiere que la presencia de hidrógeno en la atmósfera en la que se ha realizado el recocido no ha jugado un papel relevante en el cambio de las

características eléctricas del óxido. Esta apreciación está en consonancia con los resultados obtenidos en la caracterización composicional de la muestra, indicando que la reacción de la película con la atmósfera de amoníaco sólo alcanzaba a un espesor de 100 Å de la lámina.

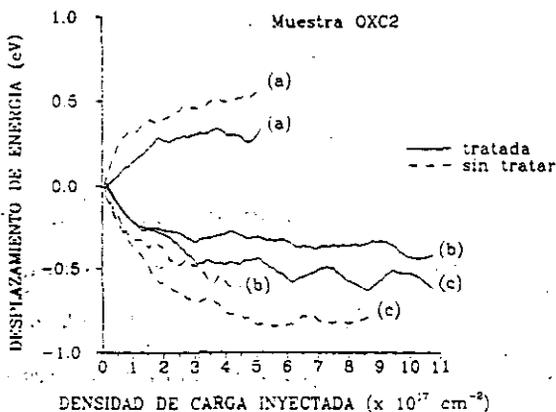


Figura 6.6: Curvas de desplazamiento obtenidas en la muestra OXC2 (980 Å) a 1 (a), 2 (b) y 3 (c) kV antes y después del tratamiento térmico.

6.2.3 Caracterización eléctrica Auger. Generación de carga positiva.

Una vez estudiado el efecto del tratamiento sobre los centros de captura de electrones presentes en el óxido, se va a analizar el comportamiento de la generación de carga positiva ante ese mismo tratamiento. Para ello, se van a estudiar los resultados obtenidos en la caracterización eléctrica Auger de las muestras OXC2 y

OXC3.

La figura 6.6 presenta las curvas de desplazamiento a 1, 2 y 3 kV en la muestra OXC2 tratada, comparándolas con las correspondientes de la muestra sin tratar. En la figura, se observa una disminución en el valor del desplazamiento positivo correspondiente a la curva obtenida para 1 kV. Esta curva evidencia fenómenos de captura de electrones, ya que representa una disminución del voltaje superficial del óxido. Cuando se intentan ajustar estos desplazamientos al modelo de termalización, se obtiene la contribución de una única trampa. Los parámetros característicos asociados se presentan en la tabla 6.3

Tabla 6.3: Valores de σ y N obtenidos por caracterización Auger a 1 kV en la muestra OXC2 (980 Å) tratada térmicamente.

σ (cm ²)	N (cm ⁻³)
$0.8 \cdot 10^{-17}$	$1.4 \cdot 10^{16}$

Comparando con los valores correspondientes a la muestra sin tratar (ver tabla 5.2), nuevamente se pone de manifiesto que la contribución al desplazamiento de la trampa más lenta es eliminada, mientras que la densidad de la trampa con sección eficaz $\sigma \approx 10^{-17}$ cm² no sufre variación. Estos resultados son muy similares a los reseñados anteriormente para la muestra más gruesa.

En lo que respecta a las curvas de desplazamiento obtenidas a 2 y 3 kV, asociadas a la generación de carga positiva, se comprueba que también se han visto afectadas por el tratamiento, disminuyendo claramente el valor del desplazamiento del pico

Auger en relación con las muestras sin tratar.

Tabla 6.4: Valores de σ_f^+ y N_{ef} obtenidos por caracterización Auger a 2 (a) y 3 (b) kV en las muestras OXC2 (980 Å) y OXC3 (305 Å) tratadas térmicamente.

Muestra	σ_f^+ (cm ²)	N_{ef} (cm ⁻²)
OXC2	$0.8 \cdot 10^{-17}$	$8.7 \cdot 10^{10}$ (a)
	$0.5 \cdot 10^{-17}$	$1.3 \cdot 10^{11}$ (b)
OXC3	$0.4 \cdot 10^{-17}$	$2.6 \cdot 10^{11}$ (a)
	$0.4 \cdot 10^{-17}$	$2.1 \cdot 10^{11}$ (b)

Ambas curvas se ajustan bien a una exponencial del tipo de la ecuación (5.7). Los parámetros σ_f^+ y N_{ef} obtenidos se presentan en la tabla 6.4. Los valores de la sección eficaz son similares a los obtenidos en la muestra sin recocer (ver tablas 5.4 y 5.5). Por el contrario, los valores obtenidos para la densidad efectiva son un 40% menores.

La figura 6.7 ilustra los resultados obtenidos en la caracterización eléctrica Auger de la muestra OXC3, una vez sometida al tratamiento térmico. El comportamiento cualitativo de las curvas es similar al caso anterior, presentando unos desplazamientos menores a los obtenidos en el óxido sin tratar. En la tabla 6.4 se presentan los valores de los parámetros característicos obtenidos en el correspondiente ajuste de las curvas a la ecuación (5.7). Si se comparan estos valores con los de las tablas 5.4 y 5.5, se comprueba que el valor de la sección eficaz de formación es menor, siendo después del tratamiento del orden de 10^{-18} cm². Igualmente, los valores de la densidad efectiva se han visto reducidos cerca de un 60%. Queda claro, entonces, que la influencia del tratamiento a alta temperatura ha disminuido el valor de los desplazamientos Auger

asociados a la carga positiva tanto en la muestra OXC2 como OXC3.

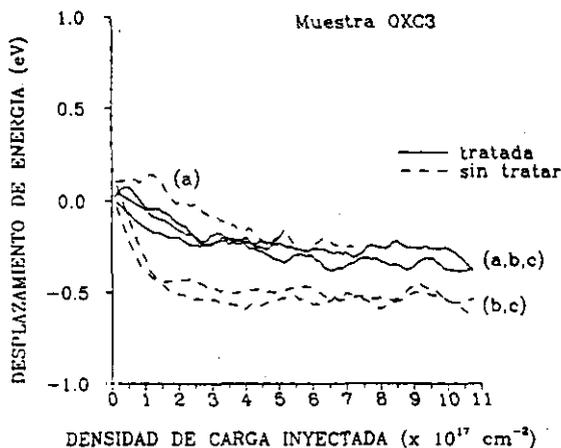


Figura 6.7: Curvas de desplazamiento obtenidas en la muestra OXC3 (305 Å) a 1 (a), 2 (b) y 3 (c) kV antes y después del tratamiento térmico.

Aplicando el modelo de generación de carga positiva, desarrollado en el capítulo anterior, a los valores presentados en la tabla 6.4, se obtienen los siguientes resultados. Los valores de la densidad efectiva que se obtienen en la muestra OXC3 para 2 y 3 kV son muy similares, tal y como ocurría en la misma muestra sin tratar. Este hecho refuerza la idea ya expuesta anteriormente, según la cual el centroide de carga positiva se sitúa en la intercara SiO_2/Si en la muestra OXC3, tanto a 2 kV como a 3 kV. Por lo tanto, el valor de N_{ef} corresponde, en ambos casos, al valor de la densidad N_{e^+} . Conocido éste, se pueden predecir los valores de las densidades N_{ef} que

se esperarían obtener en la muestra OXC2, y comparar con los resultados experimentales para dicha muestra. Se tomarán como valores del centroide los señalados en el apartado 5.2, recordando que los factores de corrección z_c/d_{cr} eran aproximadamente 0.2 y 0.4 para 2 kV y 3 kV, respectivamente. Los valores esperados para N_{ef} en la muestra OXC2 son, por tanto, $N_{ef}(2 \text{ kV}) \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ y $N_{ef}(3 \text{ kV}) \approx 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Comparando con los resultados experimentales de la tabla 6.3, se observa un excelente acuerdo para el valor obtenido a 3 kV. El valor teórico para 2 kV es menor que el valor experimental, aunque la diferencia es menor que un factor de 2. Se puede concluir, pues, que el modelo de enlaces rotos, generados por impacto, sigue explicando el comportamiento de las curvas de desplazamiento negativo, asociadas a la generación de carga positiva.

Por otro lado, la discrepancia encontrada en los valores de σ y N obtenidos a partir de la curva de 3 kV en la muestra OXC1 (ver tabla 6.2) puede explicarse también en términos de generación de carga positiva. Como ya se señaló en el capítulo anterior, de la aplicación del modelo de generación de enlaces rotos cabe esperar que la curva de 3 kV obtenida en la muestra más gruesa se viese afectada por una componente de carga positiva. Si se procede de la misma manera que la reseñada en el apartado 5.1.3, se puede corregir la curva de desplazamiento teórica generada a partir del modelo de termalización con una componente teórica de carga positiva. Esta componente se obtendría a partir de la ecuación (5.7), tomando el valor de σ_j^- dado en la tabla 6.4 para la muestra OXC3. El valor de N_{ef} se obtiene aplicando el correspondiente factor de corrección $z_c(3 \text{ kV})/d_{cr}$ al valor de N_{e^+} , igualmente reseñado

en dicha tabla. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 6.8. Como se puede observar, la curva teórica que daba el modelo de termalización, una vez corregida con la contribución al desplazamiento del pico Auger que resulta del modelo de carga positiva, ajusta mucho mejor los resultados experimentales.

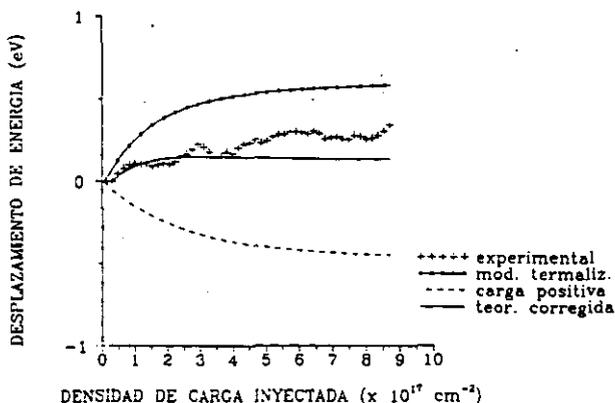


Figura 6.8: Curva de desplazamientos según el modelo de termalización, obtenida a 3 kV para la muestra OXC1 (2020 Å), y corregida con una componente de desplazamiento asociada a la carga positiva.

Por consiguiente, el modelo de generación de enlaces rotos es capaz de explicar de manera adecuada los resultados obtenidos en el análisis de las curvas de desplazamiento negativo obtenidas en las muestras tratadas.

Otro resultado interesante se refiere al valor de la sección eficaz de formación σ_r^+ que se obtiene en la muestra OXC3, antes y después del tratamiento. Comparando los

resultados de las tablas 5.4 y 6.4, se observa una clara disminución de la sección eficaz de formación, una vez que se ha sometido a la película al recocido térmico. La figura 6.4, correspondiente al perfil de composición de esta muestra, mostraba un apilamiento de nitrógeno en la intercara. La incorporación de estos átomos pasivará enlaces sin saturar en la región interfacial, proceso que lleva asociado una disminución de tensiones en esta zona. La disminución de la sección eficaz puede ser un reflejo de este proceso de relajación, ya que la cinética de rotura de enlaces se ralentizará en una intercara que haya sufrido un proceso de relajación. Por otro lado, el propio tratamiento a alta temperatura influye en la relajación de tensiones en la intercara. Recientemente, Ogura²⁸ ha puesto de manifiesto que un tratamiento en atmósfera inerte a alta temperatura disminuye la rugosidad de la intercara SiO₂/Si. Una menor rugosidad de la intercara es sinónimo de una intercara más relajada.

En resumen, los puntos más interesantes que se pueden señalar son los siguientes:

- i) Al igual que ocurriera con los fenómenos de captura electrónica, el recocido térmico ha afectado al comportamiento de las curvas de desplazamiento negativo, es decir, a los procesos de generación de carga positiva:
- ii) El modelo de generación de enlaces rotos consigue explicar el comportamiento de las curvas de desplazamientos negativos. El tratamiento térmico no ha afectado, pues, al proceso mismo de generación de carga positiva.
- iii) Sin embargo, se observa en todos los casos una disminución de los valores de saturación de estas curvas. El tratamiento térmico determina una reducción en la densidad de defectos asociados a la carga positiva.

iv) En la muestra más delgada, se pone de manifiesto un endurecimiento adicional al efecto de la radiación en la intercara SiO₂/Si. Este endurecimiento se explica asociado a una relajación de las tensiones en la estructura de enlaces en esta zona, debido a la incorporación de nitrógeno en la misma.

6.3 REFERENCIAS.

1. P. Balk, M. Aslam and D.R. Young. *Solid-St. Electron.* **27**, 709 (1984).
2. D.R. Young. *J.Appl.Phys.* **52**, 4090 (1981).
3. F.J. Feigl, D.R. Young, D.J. DiMaria, S. Lai and J. Calise. *J.Appl.Phys.* **52**, 5665 (1981).
4. E.H. Poindexter, P.J. Caplan, B.E. Deal and R.R. Razouk. *J.Appl.Phys.* **52**, 879 (1981).
5. P. Balk and N. Klein. *Thin Solid Films* **89**, 329 (1982).
6. P.M. Lenahan and P.V. Dressendorfer. *J.Appl.Phys.* **55**, 3495 (1984).
7. D.A. Buchanan, J.H. Stathis and P.R. Wagner. *Appl.Phys.Lett.* **56**, 1037 (1990).
8. A. Faigon and J. Shappir. *J.Appl.Phys.* **69**, 1484 (1991).
9. K.S. Krisch, B.J. Gross and C.G. Sodini. *J.Appl.Phys.* **70**, 2185 (1991).
10. W.K. Schubert. *J.Appl.Phys.* **69**, 3159 (1991).
11. K. Awazu, H. Kawazoe, T. Ando and K. Watanabe. *J.Appl.Phys.* **70**, 2979 (1991).
12. L.V. Munukutla, B. Morady, J.N. Fordemwalt, M.R. Moore and K.Evans. *J.Appl.Phys.* **68**, 4662 (1990).
13. A. Serrari, J.L. Chartier, R. Le Bihan, S. Rigo and J.C. Dupuy. *Appl.Surf.Sci.* **51**, 133 (1991).

14. A. Ogura. J.Electrochem.Soc 138, 807 (1991).
15. D.J. DiMaria and J.H. Stathis. J.Appl.Phys. 70, 1500 (1991).
16. G.A. Ruggles and J.R. Monkowski. J.Electrochem.Soc. 133, 787 (1986).
17. H.Hwang, W. Ting, B. Maiti, D.L. Kwong and J. Lee. Appl.Phys.Lett. 57, 1010 (1990).
18. J. Bustillo, C. Chang, S. Haddad and A. Wang. Appl.Phys.Lett. 58, 1872 (1991).
19. W.R. Ryall and A. Muan. Science 165, 1363 (1969).
20. Y. Hayafuji and K. Kajiwara. J.Electrochem.Soc. 129, 2102 (1982).
21. R.P. Vasquez, A. Madhukar, F.L. Grunthner and M.L. Naiman. Appl.Phys. Lett. 46, 361 (1985).
22. G.L. Holmberg, A.B. Kuper and D.F. Miraldi. J.Electrochem.Soc. 117, 677 (1970).
23. D.R. Young. J.Appl.Phys. 52, 4090 (1981).
24. S.K. Lai, D.R. Young, J.A. Calise and F.J. Feigl. J.Appl.Phys. 52, 5691 (1981).
25. A. Hartstein and D.R. Young. Appl.Phys.Lett. 38, 631 (1981).
26. S.K. Lai, D.W. Dong and A. Hartstein. J.Electrochem.Soc. 129, 2042 (1982).
27. D.L. Griscom, D.B. Brown and N.S. Saks in *"The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface"* (C.R. Holms and B.E. Deal eds., Plenum, N. York. 1988) pag 287.
28. A. Ogura. J.Electrochem.Soc. 138, 807 (1991).

Conclusiones generales.

El objetivo principal del trabajo presentado en esta memoria ha sido el estudio de la variación de las características eléctricas en películas delgadas de un material dieléctrico como es el óxido de silicio. Esta variación es inducida al irradiar la muestra utilizando un haz de electrones de energía media (1-3 kV). La técnica de análisis empleada ha sido la espectroscopía de electrones Auger. Las conclusiones más importantes que se pueden extraer de dicho estudio se pueden sintetizar en los siguientes apartados:

A) Desarrollo de un modelo teórico para el estudio de la interacción haz de electrones-película aislante.

- * Se ha establecido una relación entre los desplazamientos experimentales que se observan en la posición en energía de los picos de baja energía del espectro Auger y las variaciones del potencial de superficie de la película aislante
- * Se ha desarrollado un modelo teórico que asocia dichos desplazamientos a los procesos de captura de carga inducidos por el haz de electrones en el sólido.
- * Se ha realizado el tratamiento teórico de los procesos de termalización que sufre la

distribución de electrones en el sólido.

* Introduciendo este tratamiento en el modelo propuesto, se ha obtenido una expresión que relaciona las variaciones del potencial de superficie debidas a fenómenos de captura electrónica con la densidad de carga inyectada, la energía primaria del haz y el espesor del óxido.

* Del estudio de la cinética de estos desplazamientos se obtiene información del signo de la carga, así como del tipo de defectos que la originan. Este último punto se concreta en la obtención de la sección eficaz del proceso σ , y de la densidad de defectos N presente en el óxido.

* Se ha desarrollado un sistema de adquisición de datos que permite medir secciones eficaces $\sigma \leq 10^{-16} \text{ cm}^2$.

* Un segundo aspecto del modelo está relacionado con los efectos de la generación de carga positiva inducida por el haz de electrones.

* Se ha propuesto una relación directa de los fenómenos de generación de carga positiva con procesos de rotura de enlaces mediante ionización por impacto.

Por consiguiente, la espectroscopía de electrones Auger, tradicionalmente relacionada con el análisis de composición química superficial, puede aplicarse como un método de caracterización eléctrica de películas delgadas de materiales aislantes.

B) Resultados obtenidos en la aplicación del modelo a la caracterización de películas de óxidos y oxinitruros de silicio.

Esta técnica de caracterización eléctrica Auger se ha aplicado en el estudio de películas delgadas de óxidos térmicos de silicio, así como en oxinitruros de silicio. Los oxinitruros se han obtenido por nitruración del SiO_2 en atmósferas de N_2 y NH_3 . Los espesores de estas películas varían entre 300 y 2000 Å.

- * El modelo de termalización describe de manera adecuada la dependencia de las curvas de desplazamiento positivo de energía, tanto con la energía del haz primario como con el espesor de óxido.
- * Los desplazamientos positivos de la posición en energía del pico Auger están, pues, relacionados con procesos de captura electrónica en el volumen del óxido.
- * En todas las muestras de SiO_2 , nitruradas o no, se detectan dos tipos de trampas, con secciones eficaces de 10^{-17} y 10^{-18} cm^2 , relacionadas con la presencia de grupos OH y H_2O , respectivamente.
- * En la muestra nitrurada en atmósfera de amoníaco se mide una trampa con una sección eficaz $\sigma \approx 10^{-16}$ cm^2 , que se asocia a un defecto inducido por la incorporación del nitrógeno a la estructura del SiO_2 .
- * Para ciertos valores de energía primaria y espesor de óxido (ver tabla 7.1), se observan curvas de desplazamiento negativo. Estas curvas se asocian a fenómenos de generación de carga positiva.

Tabla 7.1: Signo de la carga responsable de los desplazamientos observados en el conjunto de muestras OXC.

	305 Å	980 Å	2020 Å
1 kV	+	-	-
2 kV	+	+	-
3 kV	+	+	-/+

- * En el marco del modelo de rotura de enlaces, se propone una cinética de primer orden para la generación de carga positiva. Sólo se detecta la contribución de una única componente, definida por su sección eficaz de formación σ_f^+ y su densidad N_{e^+} .
- * El centroide de la distribución de carga positiva se sitúa en el volumen del óxido, más que en la intercara, siendo su posición dependiente de la energía primaria del haz de electrones.
- * La sección eficaz de formación asociada al proceso de rotura de enlaces es $\sigma_f^+ \approx 10^{-17}$ cm².
- * El tratamiento térmico a alta temperatura en atmósfera de NH₃ afecta tanto a las curvas de desplazamiento positivo como negativo. El recocido *endurece* las láminas a los efectos de la radiación, en el sentido que se observa en todos los casos una disminución de los desplazamientos del pico Auger en cuestión.
- * En el caso de los procesos de captura electrónica, el recocido elimina la contribución de la trampa con sección eficaz $\sigma \approx 10^{-18}$ cm². Sin embargo, la trampa más rápida ($\sigma \approx 10^{-17}$ cm²) prácticamente no se ve afectada.
- * La contribución al desplazamiento de la única componente de carga positiva

disminuye en todos los casos, después de someter la muestra al recocido térmico.

* El valor de la sección eficaz de formación σ_f^+ es menor cuando en la intercara SiO_2/Si se produce una relajación de la estructura de enlaces. Esta relajación se consigue por la incorporación de átomos de nitrógeno en la intercara de la muestra más delgada. La nitruración del SiO_2 introduce un endurecimiento adicional localizado preferentemente en la región de la intercara.

En definitiva, se propone un método de caracterización de las propiedades eléctricas de películas delgadas de materiales aislantes, cuyas principales ventajas son:

* La aplicación de este método no exige la metalización del óxido para formar una estructura MOS, tal y como se tiene que hacer en la caracterización C-V convencional.

* Permite combinar la información eléctrica con la información química característica de la espectroscopía Auger.

* Nuestro método mide *in situ* el efecto producido por el haz de electrones, que actúa simultáneamente como sonda de medida y como fuente de dañado.

PUBLICACIONES DE LA TESIS

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- * *Electron trapping characterization by Auger electron spectroscopy in silicon oxynitride thin films.* A.J. de Castro, M. Fernández and J.L. Sacedón. *J.Vac.Sci.Technol.* A8, 2236 (1990).
- * *Study by AES of the origin of the surface voltage in insulating thin films during electron irradiation.* A.J. de Castro, M. Fernández and J.L. Sacedón. *Surf.Sci.* 251/252, 140 (1991).
- * *Surface voltage induced by electron trapping and interface charge buildup in silicon oxynitride thin films.* A.J. de Castro, M. Fernández and J.L. Sacedón. *Surf.Sci.* 269/270, 804 (1992).
- * *Generation of positive charge in SiO₂ thin films during electron irradiation.* A.J. de Castro, M. Fernández, J.L. Sacedón and J.V. Anguita. *Appl.Phys.Lett.* 61, 684 (1992)
- * *Effects of thermal nitridation on the radiation hardness of the SiO₂/Si interface.* A.J. de Castro, M. Fernández and J.L. Sacedón (por publicar).